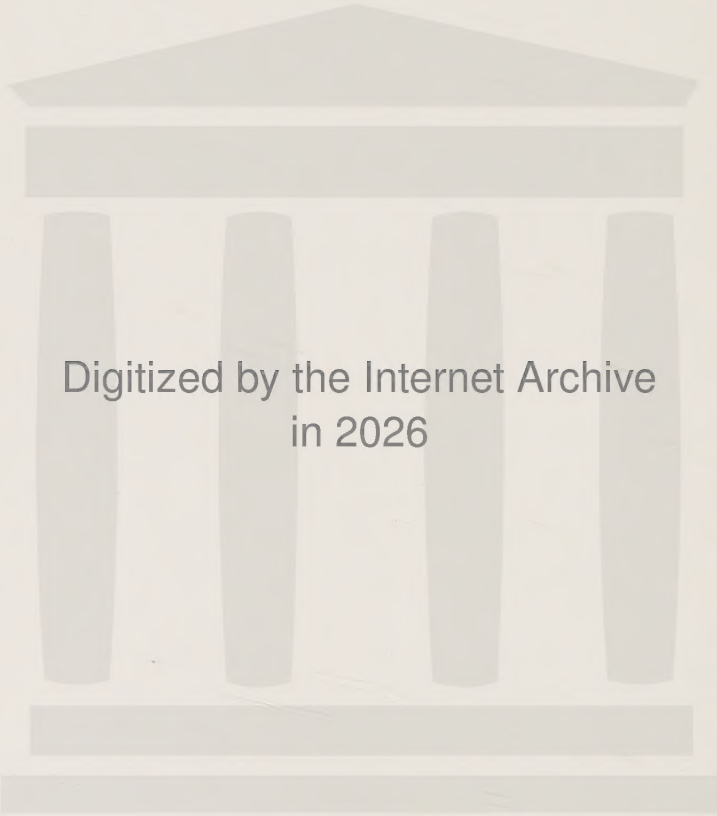


Helmut Schuster

VERGLEICH ZWISCHEN
ELEKTRONENMIKROSKOPISCH BESTIMMTER
TEILCHENGRÖSSENVERTEILUNG, SPEZIFISCHER
OBERFLÄCHE UND RÖNTGENOGRAPHISCHER
KRISTALLITGRÖSSE AN MgO -RAUCHEN

Frankfurt am Main 1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554805_0025

VERGLEICH ZWISCHEN ELEKTRONENMIKROSKOPISCH BESTIMMTER
TEILCHENGRÖSSENVERTEILUNG, SPEZIFISCHER OBERFLÄCHE UND
RÖNTGENOGRAPHISCHER KRISTALLITGRÖSSE AN MgO -RAUCHEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Helmut Schuster
Frankfurt am Main

1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter: Professor Dr. P. Royen

2. Gutachter: Professor Dr. G. Haase

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1963

Meiner Mutter gewidmet

Seite

Vorwort des Verfassers

7

I. Einleitung und Begründung der Untersuchung

7

II. Bedeutung der Entwicklung der Willensregulation bei der

Entwicklung des Kindes

13

1.1 Die Willensregulation des Kindes

13

1.1.1 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

13

1.1.2 Die Willensregulation des Kindes

14

1.1.3 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.1.4 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

Die Willensregulation des Kindes

14

1.2 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.1 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.2 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.3 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.4 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.5 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.6 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.7 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.8 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.9 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

1.2.10 Bedeutung der Willensregulation bei der Willensregulation

14

Inhaltsübersicht

	Seite
Verzeichnis der Symbole	7
1. Einleitung und Problemstellung	9
2. Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößen und ihrer Verteilung	11
2.1 Die mikroskopische Methode	13
2.1.1 Probenahme und Präparation zur elektronenmikroskopischen Untersuchung	13
2.1.2 Optische Anordnungen	15
2.1.3 Meßtechnik	16
2.1.4 Statistische Grundlagen	23
Die empirische Häufigkeitsverteilung und ihre Darstellung	23
Die Gaußsche Normalverteilung	25
Die logarithmische Normalverteilung	28
Die Zahlenverteilung der Oberflächen und der Volumina	30
Die Oberflächenverteilung und ihre Mittelwerte; Beziehung zur spezifischen Oberfläche	31
Die Volumenverteilung (Gewichtsverteilung) und ihre Mittelwerte	33
Graphische Ermittlung der Lage der Summenlinien höherer Momente	34
Der statistische Fehler bei Teilchengrößenbestimmungen	37
2.2 Bestimmung einer mittleren Teilchengröße durch Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode	39
2.3 Die röntgenographische Methode zur Bestimmung von Teilchengrößen	41
2.3.1 Zur statistischen Bedeutung der röntgenographisch bestimmten Teilchengrößen $\bar{D}$ und $\bar{M}$	43

2.3.2	Zum Vergleich der röntgenographischen Teilchengrößen D und $\bar{M}$ mit der mikroskopisch bestimmten Teilchengröße $\bar{x}$ und mit der aus der spezifischen Oberfläche O_{BET} berechneten Teilchengröße x_{BET}	51
3.	Darstellung von MgO-Rauchen	54
	Präparat $S_1 - S_4$	54
	Präparat S_5 und S_6	55
	Präparat S_7 und S_8	56
4.	Angaben zur Bestimmung der Teilchengrößen der MgO-Rauche	59
5.	Die Ergebnisse der Oberflächenmessung und der mikroskopischen Untersuchung der Teilchengrößen der MgO-Rauche	61
	Tabellen 4 - 6	66 bis 69
	Bilder 6 - 19	70 bis 81
6.	Diskussion der Ergebnisse, Erläuterungen und Folgerungen	82
	Das BET-Ergebnis	82
	Das elektronenmikroskopisch-statistische Ergebnis	83
	Vergleich der Ergebnisse	87
	Vergleich der röntgenographisch bestimmten Teilchengrößen mit den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Untersuchung ..	89
7.	Zusammenfassung	103
	Literaturverzeichnis	106

Verzeichnis der Symbole

a	arithmetisches Mittel einer Variablen x
a_r	$= \sqrt[r]{a_r^r}$ durchschnittliche Größe der r -ten Ordnung der Variablen
a^2	Quadrat der Gitterkonstanten, Flächenelement, Grundfläche der "Säule"
b	Zahlenfaktoren, zwischen 0 und 1
$\bar{b}$	"statistischer Faktor"
c	"statistischer Faktor"
c	Kehrwert des Medians
D	röntgenographische Teilchengröße nach Scherrer-Gleichung
F_p	Flächenbereich, gegeben durch die Projektion eines Kristalliten in eine zur reflektierenden (röntg.) parallelen Ebene
h_i	relative Häufigkeit (von Teilchen) im i -ten Intervall
H_i	relative Summenhäufigkeit bis zum i -ten Intervall
$H(x_i)$	integrale Häufigkeit
$H(\xi)$	Gaußsches Fehlerintegral, Ordinate des Wahrscheinlichkeitsnetzes
K	Formfaktor der Scherrer-Gleichung
M	Median, 50%-Wert einer Verteilung
M_n	Mittelwert der Ordnung n
$\bar{M}$	mittlere Dimension eines Kristalliten senkrecht zur reflektierenden Ebene, mittlere "Säulenlänge"
n_i	Zahl der Teilchen im Intervall i
N	Summe aller n_i , Zahl der Teilchen in der Probe
O	Oberfläche von N Teilchen
O_{spez}	spezifische Oberfläche (m^2/g)
O_{BET}	spezifische Oberfläche nach der BET-Methode
O_{EM}	spez. Oberfläche, berechnet aus den Werten der mikroskopischen Methode (geometrische Oberfläche)
$O_{\text{röntg}}$	spezifische Oberfläche, berechnet aus D oder $\bar{M}$
s, S	Standardstreuung der Teilchengrößen der Probe
$\bar{S}$	$= \bar{M}$, mittlere "Säulenlänge"
t	Signifikanzquotient
T_{hkl}	Dimension eines Kristalliten, gemessen senkrecht zur reflektierenden Ebene
V	Volumen eines Teilchens (Kristalliten); Volumen von N Teilchen
x	Lineardimension eines Teilchens; hier: Kantenlänge

x_i	Kantenlänge eines MgO-Kristalliten im i -ten Intervall
$\bar{x}$	arithmetisches Mittel der Häufigkeitsverteilung der Kantenlängen x_i - durchschnittliche Teilchengröße - Median der Normalverteilung
x_g	geometrisches Mittel der Kantenlängen x_i - Median der log-normalen Verteilung
$x_{\max}$	Kantenlänge maximaler Häufigkeit
$x_{n,0}$	Kantenlänge des Teilchens mit der durchschnittlichen Oberfläche
$x_{n,v}$	Kantenlänge des Teilchens mit dem durchschnittl. Volumen
x_0	Median der Oberflächenverteilung
x_{V0}	arithmetisches Mittel der Oberflächenverteilung - durchschnittliche Kantenlänge jenes Teilchens, mit der sich die spezifische Oberfläche der Probe ergibt
x'_g	Median der Volumenverteilung
x_w	arithmetisches Mittel der Volumenverteilung
x_{BET}	aus O_{BET} berechnete durchschnittl. Kantenlänge (Vk.: x_{V0})
x_{RS}	Kantenlänge des hypothetischen Teilchens, das die durchschnittliche "Säulenlänge" $\bar{M}$ aufweist (Vk.: x_{V0})
x_R	Kantenlänge des hypothetischen Teilchens, das die durchschnittliche Elementarzellenzahl aufweist und mit dem röntgenographischen D gegeben ist (Vk.: x_w)
α	Gestaltsfaktor
α_0	Oberflächenfaktor
α_p	Projektionsflächenfaktor
α_v	Volumenfaktor
$\beta, \beta_1, \beta_{1/2}$	Breite einer Debye-Scherrer-Linie - Integral-Halbwertsbreite
Θ	Braggsche Winkel
	Wellenlänge der Röntgenstrahlung; Parameter (log-normale Verteilung)
ξ	Variable der norm. Gauß-Verteilung; Ortskoordinaten
ρ	Dichte (g/cm^3)
σ	Standardstreuung (Normalverteilung)
σ_g	Standardstreuung (geom.) der log-normalen Verteilung
σ_M	Standardfehler des Mittelwertes
π	Projektionsebene
α, β, γ	Winkel

(In dieser Übersicht: Vk. = Vergleichskantenlänge)

1. Einleitung und Problemstellung

Die Bedeutung der Bestimmung von Teilchengrößen disperser Materialien ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen der Teilchengröße bzw. der Verteilung der Teilchengrößen einerseits und bestimmten chemischen, physikalischen oder physikalisch-technischen Eigenschaften andererseits.

Die Methoden zur Bestimmung von Teilchengrößen unterscheiden sich zum Teil durch die ihnen zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien 1-5,31).

Danach ist zuerst der Begriff "Teilchen" selbst zu definieren. Unter "Teilchen" sind in Abhängigkeit vom Objekt und/oder in Abhängigkeit von der Meßmethode sowohl Materieeinheiten bestimmter Gestalt, wie sie z.B. Kristallite darstellen, (Primärteilchen) als auch Aggregate oder Agglomerate solcher Einzelteilchen (Sekundärteilchen) zu verstehen. Das "röntgenographische Teilchen" kann dagegen lediglich einen "Teilbereich" eines Kristalliten darstellen.

Die jeweils zu messende "Teilchengröße" ist entweder eine eindimensionale Größe x (Abstand zweier Punkte eines "Teilchens") oder aber eine den Potenzen von x proportionale Größe, wie sie mit der Oberfläche (Moment 2. Ordnung) oder mit dem Volumen (Moment 3. Ordnung) eben dieses "Teilchens" gegeben sind.

Die Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmungen sind "Verteilungen von Teilchengrößen" (Zahlen-Oberflächen-Volumenverteilung) oder mittelbar "Durchschnittswerte" (arithmetisches Mittel unterschiedlich gewichteter variabler Größen x); sie sind Quotienten

von Durchschnittswerten $a_r = \frac{\sum n_i x_i^r}{\sum n_i}$ der Verteilung der Mo-

mente unterschiedlicher Ordnung $r = 1, 2, 3, \dots$. Für $a_r = r \sqrt[r]{a_r^r}$ einer Variablen (Teilchengrößen eines polydispersen Systems)

gilt die Ungleichung $a_1 < a_2 < a_3 \dots$ (1)

Etwasige Differenzen einzelner Ergebnisse sind neben statistischen Fehlern und Abweichungen in der Bestimmung des Begriffes "Teilchen" auf diesen systematischen Unterschied zurückzuführen. Bei Vergleichen insbesondere zu berücksichtigen ist die Gestalt der "Teilchen" (Gestaltsfaktoren) bzw. die geometrische Bedeu-

tung der jeweils gemessenen Dimension x .

In der vorliegenden Arbeit sollen - an die Diplomarbeit des Verfassers anschließend - die Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen bzw. die mittlere Teilchengröße eines geeigneten Materials nach der "Mikroskopischen Methode" und über die Messung der spezifischen Oberfläche bestimmt und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untersucht werden. Anhand geometrisch und statistisch eindeutiger Ergebnisse der genannten Methoden sollen dann die Ergebnisse einer von W. TOLKSDORF⁶⁾ durchgeführten "Röntgenographischen Untersuchung" desselben Materials geprüft und diskutiert werden.

Die "direkte Beobachtung" von Teilchen mit Hilfe optischer Geräte ist sicher die elementarste Methode der Teilchengrößenbestimmungen. Hinsichtlich der Definition des Begriffes "Teilchen" eines vorgegebenen Materials gilt als solches das, was optisch aufgelöst werden kann. Beliebige "Vergleichsgrößen" sind aus mikroskopisch-statistischen Ergebnissen berechenbar. Unter geeigneten Bedingungen ist damit eine Prüfung anderer, indirekter Methoden möglich.

Der Begriff "Teilchen", bezogen auf die Messung der spezifischen Oberfläche, ist bei vorgegebenem Material festgelegt als die Größeneinheit, die zur Gesamtoberfläche/g einen Beitrag liefert. Dieses "oberflächenwirksame Teilchen" ist ohne weitere Angaben als hypothetisch anzusehen.

Das "röntgenographische Teilchen" als "kohärent streuender Volumenbereich" ist ebenso durch die Methode festgelegt. Fraglich bleibt, ob und unter welchen Bedingungen hinsichtlich eines vorgegebenen Materials der Röntgenstrahl einen sichtbar zu machenden Einkristall weiter "aufzulösen" vermag in solche Kohärenzbereiche, daß also bei optimaler optischer Auflösung der zu beobachtende Kristallit größer sein muß als das röntgenographisch zu messende "Teilchen".

Als Testsubstanz wurde MgO gewählt, das durch Verbrennen von Mg-Band unter bestimmten Bedingungen hergestellt wurde.

MgO schien deswegen besonders geeignet, weil es als streng eingestaltetes System würfelförmiger Einkristalle, die durch die Kantenlänge eindeutig beschrieben sind, eindeutig ist in bezug auf die Definitionen der Begriffe "Teilchen" und "Teilchengröße". Zudem waren sog. regelmäßige Gitterstörungen - zumindest in einem Maße, daß sie das Ergebnis wesentlich beeinflussen könnten - nicht festzustellen; die Verbreiterung der Röntgenlinien wurde als reiner Teilchengrößeneffekt angesehen (TOLKSDORF l.c.).

2. Methoden zur Bestimmung der Teilchengrößen und ihrer Verteilung

Teilchengrößenbestimmungsmethoden beruhen auf dem Prinzip des Einordnens der Teilchen in bestimmte Größenintervalle oder auf dem Prinzip der Messung einer der Gesamtheit aller Teilchen proportionalen Größe wie z. B. der spezifischen Oberfläche oder der Verbreiterung der Röntgenlinien bei kristallinen Materialien. Die Prinzipien, nach denen die Teilchen entsprechend ihrer Größe geordnet werden können, sind unterschiedlich. Bei der "mikroskopischen Methode" und der Siebanalyse werden sie nach ihrer geometrischen Ähnlichkeit geordnet. Mit der Anwendung von Sedimentationsmethoden vergleicht man die Ähnlichkeit im hydrodynamischen Verhalten, d.h. Teilchen, die in flüssigem (oder gasförmigem) Medium mit gleicher Geschwindigkeit fallen, haben gleiche, nach dem Stokes-Gesetz als kugelige Teilchen zu berechnende Größen. Die Extinktionamethode beruht auf der Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes auf fest-flüssig Suspensionen und klassifiziert nach Ähnlichkeit der optischen Dichte.

Es ist offensichtlich, daß der Begriff "Teilchengröße" eine von der jeweilig angewendeten Methode herzuleitende Definition erfahren muß. Während die mikroskopische Methode unmittelbar eine *Z a h l e n v e r t e i l u n g* des gemessenen Merkmals (Kantenlänge, Durchmesser, projektive Fläche) ergibt, führen die Siebanalyse und die Sedimentationsmethoden zu *G e w i c h t s -* bzw. *V o l u m e n v e r t e i l u n g e n*. Nicht geeignet zur Bestimmung einer *T e i l c h e n g r ö ß e n v e r t e i l u n g* sind jene Methoden, die als Ordnungsprinzip die Ähnlichkeit der Oberflächenverhältnisse haben. Wird also die Adsorptions- oder Permeabilitätsmethode zur Teilchengrößenbestimmung angewendet, so erhält man nur eine dem Kehrwert der spezifischen Oberfläche proportionale *d u r c h s c h n i t t l i c h e* Teilchengröße. Gleiches gilt für die "röntgenographische Methode", obgleich es dort möglich ist, durch Anwendung komplizierterer Verfahren eine Aussage über die Verteilung der Teilchengrößen zu machen (vergl. 37).

In Bild 1 sind die Grenzen der Anwendbarkeit der wichtigsten Verfahren angegeben. Die untere Grenze der Sedimentation zum

Beispiel liegt da, wo die kinetische Energie der Teilchen so klein ist, daß sie der Schwerkraft nicht entgegenwirken kann, also die Gesetze der Schwerkraft und der Hydro- bzw. Aerodynamik angewendet werden können. Zur Erweiterung des Anwendungsbereiches kann an die Stelle der Schwerkraft die Zentrifugalkraft gesetzt werden.

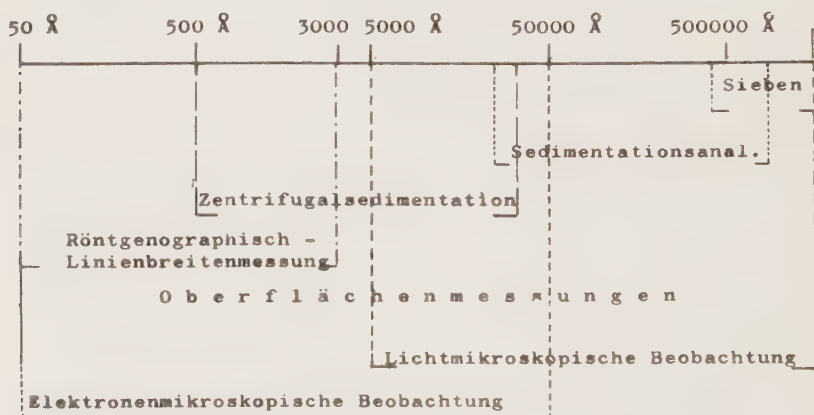


Bild 1

Die untere Grenze der Siebanalyse ist gegeben durch das feinstmögliche, technisch herstellbare Sieb einerseits, andererseits dadurch, daß die Schwerkraft nicht ausreicht, die Adhäsionskräfte, die kleine Teilchen untereinander zusammenhält oder an das Sieb bindet, zu überwinden.

Das Gesamtgebiet also, in dem durch Sieben, Sedimentieren oder Mikroskopieren Teilchengrößenbestimmungen möglich sind, liegt - ohne exakte Abgrenzung - zwischen dem Bereich der kolloid-dispersen (Teilchengröße $< 5 \cdot 10^3 \text{ Å}$) und dem der sog. makroskopisch-dispersen Systeme (Teilchengröße $> 10^6 \text{ Å}$). Systeme dieses Übergangsgebietes werden als "mikroskopisch-dispers" bezeichnet. Es ist ein Charakteristikum dieses Bereiches, daß in ihm sowohl Gesetze der molekular- oder kolloidal-dispersen Systeme gelten als auch solche der Physik makroskopischer Körper.

Teilchengrößenbestimmungsmethoden machen die Anwendung statisti-

scher Verfahren notwendig, sei es in der Absicht, die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse zu verbessern oder Aussagen über ihre Zuverlässigkeit zu machen und die Kompliziertheit der Meßergebnisse in übersichtlicher Weise darzustellen oder um aufgrund einiger weniger Messungen einer makroskopischen Eigenschaft, wie z.B. der Sedimentationsgeschwindigkeit oder der spezifischen Oberfläche, die Größenverteilung bzw. einen Mittelwert ableiten zu können.

2. 1 Die mikroskopische Methode 1-5,7,8)

Eine direkte Vermessung kleiner Teilchen kann unter Verwendung eines Licht- oder Elektronenmikroskopes mit so zuverlässigen Ergebnissen durchgeführt werden, daß diese Methode zur Kontrolle anderer, indirekter Methoden geeignet ist.

Die in einer Probe vorliegenden Teilchen werden einzeln gemessen, klassifiziert und gezählt. Das Ergebnis ist eine Häufigkeitsverteilung der Teilchen entsprechend ihrer Größe (Zahlenverteilung), deren Parameter (Mittelwert und Standardabweichung) berechnet werden können.

Die einzelnen Arbeitsgänge der mikroskopischen Methode, die gleichzeitig spezifische Fehler bedingen, sind:

- a) Probenahme und Präparation einschließlich Dispergierung
- b) optische Vergrößerung, Photographie
- c) Messung (unter Berücksichtigung der Definition des "Teilchens" und des "Durchmessers"
- d) Zählung und Auswertung .

Die Anwendbarkeitsbereiche der mikroskopischen Methoden sind aus Bild 1 (Seite 12) zu ersehen. Sie sind unter Beachtung der statistischen Erfordernisse abhängig vom Auflösungsvermögen des verwendeten Mikroskopes.

2. 1.1 Probenahme und Präparation zur elektronenmikroskopischen Untersuchung 5,9,10)

Probenahme und Präparation sind wesentliche Teile der mikrosko-

pischen Methode, insofern, als die Probe für die statistische Gesamtheit repräsentativ sein muß und zum anderen so zu präparieren ist, daß ihre mikroskopische Abbildung auswertbar ist, ohne durch das Präparationsverfahren wiederum das statistische Kollektiv zu verändern.

Im allgemeinen wird man so verfahren, daß man von dem gut gemischten, pulverförmigen Material eine kleine Menge (0,5 bis etwa 5 g) entnimmt, einen Teil davon in geeigneter Weise auf den Objektträger aufbringt und davon abermals nur einen Teil - nämlich die Teilchen, die auf dem Beobachtungsschirm zu beobachten sind - photographisch fixiert und auszählt. Es hat sich gezeigt, daß auf diese Weise ein repräsentatives Bild der statistischen Gesamtheit nur erhalten werden kann, wenn eine Anzahl solcher Beobachtungsfelder (Teilmengen) zu einer Probe zusammengefaßt werden.

Die Größe des zu überschendenden Gebietes des Objektträgers und damit die Zahl der zu beobachtenden Teilchen hängt von der optischen Vergrößerung ab. Gilt es im allgemeinen als genügend, 300 bis 500 Teilchen als repräsentative Probe zu vermessen, so muß doch in den Fällen, in denen das Spektrum der Teilchengrößen so extreme Breiten hat, wie bei dem hier untersuchten MgO ($50 \text{ \AA}$ - $10000 \text{ \AA}$), eine wesentlich größere Anzahl Teilchen gemessen werden, zumal da der "Standardfehler" der mittleren Teilchengröße mit $1/\sqrt{n}$ abnimmt (vergl. Seite 24). In diesen Fällen speziell wird die Zahl der Teilchen in Feldern gleicher Größe stark variieren, insbesondere die Zahl der ohnedies seltenen großen Teilchen, so daß ein einzelnes Beobachtungsfeld kein repräsentatives Bild ergeben kann. Grundsätzlich ist ein Fehler in der Probenahme bei der mikroskopischen Methode wahrscheinlicher als bei anderen Methoden, weil die Menge, die als Probe untersucht werden kann, sehr klein ist im Vergleich zu den Probengrößen anderer Methoden.

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wird eine Probe auf einen üblichen Objektträger (Kupfernetschen), der mit einem Trägerfilm aus Kollodium, Formvar oder Kohle überzogen ist, aufgeraucht, aufgestäubt oder aus einer Suspension sedimentiert. Das Präparationsverfahren genügt der Bedingung der Auswertbar-

keit des fertigen Präparates, wenn:

- a) die "Teilchen" während der Präparation unverändert geblieben sind
- b) Zusammenlagerungen zu nicht mehr auswertbaren Haufen verhindert und vorhandene Zusammenballungen möglichst aufgelöst worden sind
- c) die Beleggedichte genügend groß ist
- d) während der Präparation kein einzelner Größenbereich verloren gegangen ist (Auswahleffekt).

In der Literatur sind eine Reihe von Präparationsverfahren angegeben, die vor allem dahin zielen, Zusammenballungen zu verhindern (vergl. ¹⁰⁾).

Die Präparation des zu den vorliegenden Untersuchungen verwendeten MgO erfolgte durch Berauchen und durch Sedimentieren. Beide Verfahren sollen in Teil 3 beschrieben werden.

2. 1.2 Optische Anordnung

Die Untersuchung wird in Abhängigkeit vom Größenbereich der Einzelteilchen des vorgegebenen Materials mit einem Licht- oder mit einem Elektronenmikroskop durchgeführt werden. Der Vergrößerungsmaßstab muß so gewählt sein, daß eine genügend große Anzahl vollständig aufgelöster Teilchen in das Beobachtungsfeld gelangen kann.

Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen, wie sie auch bei den hier vorgegebenen MgO-Rauchen erforderlich waren, wird man im allgemeinen mit Vergrößerungen bis 20000 : 1 arbeiten können. Das Auflösungsvermögen liegt bei dieser Vergrößerung bei etwa 60 Å. Ein Fehler in der Auswertung wird folglich bei den Teilchen gemacht werden können, die an der Auflösungsgrenze liegen, deren Begrenzung also aufgrund eines ungenügenden Kontrastes nicht eindeutig sind. Dazu kommt, daß die wahre Gestalt von Teilchen dann nicht mehr erkennbar ist, wenn die Grenze $n\delta$ unterschritten wird, wobei n entsprechend dem abgebildeten n -Eck zu setzen ist (δ = Auflösungsgrenze) ¹¹⁾.

Der Fehler des Abbildungsmaßstabes darf $\pm 5\%$ nicht übersteigen. Ferner muß vorausgesetzt werden, daß die Elektronenoptik gut zentriert ist, da sich bei einer Überfokussierung um das ohnedies

dunkle Bild des Teilchens ein dunkler Rand zeigt, so daß das Teilchen leicht zu groß gemessen werden kann. Da es sich ferner zeigt, daß überbelichtete Aufnahmen die Einzelteilchen leicht zu klein erscheinen lassen (und umgekehrt) ist auf optimale Belichtung der Platten großer Wert zu legen.

Werden die so gewonnenen Negative auf eine Bildwand projiziert und dort ausgemessen, dann muß zur Vermeidung von weiteren Bildfehlern die Vergrößerungsoptik möglichst zeichnungsfrei arbeiten und der Vergrößerungsfaktor durch Eichmessungen stets kontrolliert werden.

2. 1.3 Meßtechnik

Die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen durch (elektronen-) mikroskopische Untersuchungen erfolgt derart, daß der Gesamtbereich der vorkommenden Teilchengrößen in Intervalle gleicher Breite geteilt und die Zahl der Teilchen bestimmt wird, die ihrer Größe entsprechend einem bestimmten Intervall einzeln zugeordnet werden müssen.

Die Zahl der Intervalle hängt von der Breite des Größenbereichs ab und liegt im allgemeinen zwischen 10 und 30. Die zu messende bzw. einem Intervall zuzuordnende Dimension eines Teilchens ist zu definieren: die Abbildung eines Teilchens in einer Ebene ist eine sog. "projektive Fläche", deren Größe - ausgenommen kugelige Teilchen - variiert mit der Orientierung des Teilchens zur Bildebene. Die Größe von Teilchen unregelmäßiger Gestalt kann angegeben werden durch

- a) die "projektive Fläche" selbst, zu messen mit einem Planimeter oder näherungsweise durch Vergleich mit der bekannten Fläche eines Kreises
- b) den "projektiven Durchmesser", definiert als der Durchmesser eines flächengleichen Kreises
- c) einen sog. "statistischen Durchmesser", wie Martin- oder Feret-Durchmesser.

(vergleiche dazu: HERDAN ⁵⁾, Seite 44 ff)

Es ist offensichtlich, daß ein Ergebnis, das auf der Verwendung des statistischen oder projektiven Durchmessers beruht, eine größere Unsicherheit haben wird - besonders dann, wenn es sich

um ein System unregelmäßig und unterschiedlich gestalteter Teilchen handelt - als das Ergebnis einer Vermessung kugeligter Teilchen, die durch den Durchmesser des in der Projektion erscheinenden Kreises eindeutig beschrieben sind. Ein günstiger Fall liegt zudem mit kubischen Teilchen vor.

Ein Würfel ist eindeutig beschrieben durch nur eine Meßgröße: die Kantenlänge. Zwar hängt die Größe der abgebildeten Kante von der Lage des Teilchens zur Projektionsebene ab, doch läßt sich das Problem des Einordnens der "scheinbaren Kantenlänge" in das richtige Größenintervall mit nur geringer Unsicherheit, wie im folgenden gezeigt werden soll, beherrschen. Diese Möglichkeit zusammen mit der Eindeutigkeit der Gestaltsfaktoren waren Gründe, ein System kubischer Teilchen, wie es das MgO darstellt, als Testsubstanz zu wählen.

Eine Würfelkante wird in der ebenen Projektion als Seite eines Quadrates oder als die kürzere Seite eines rechtwinkligen Parallelogramms in ihrer wahren Länge dargestellt, solange eine Fläche oder eine Kante des Würfels parallel zur Projektionsebene liegt (Bild 2, I und Ia). Zur Projektionsebene nicht parallele Kanten werden verkürzt wiedergegeben.

Liegt ein Würfel in allgemeiner Lage zur Projektionsebene, dann bilden 6 Kanten die Seiten eines Sechsecks; entsprechend den 3 mal 4 parallelen Kanten eines Würfels können drei Paare unterschiedlich verkürzter, paralleler Sechseckseiten entstehen. Steht eine Raumdiagonale eines Würfels senkrecht zur Projektionsebene, dann ist die Verkürzung gleichmäßig: die Kanten bilden die Seiten und die Radien eines regelmäßigen Sechsecks (Bild 2, III, Seite 22). Die Flächendiagonalen des Würfels sind in dieser Lage parallel zur Projektionsebene. Wird der Würfel aus dieser Lage heraus um eine Flächendiagonale als Achse gedreht, so daß die Raumdiagonale unter einem Winkel $\gamma = 90^\circ$ zur Bildebene geneigt ist, dann nimmt die Verkürzung zweier die Seiten des Sechsecks bildenden Kanten zu, die Verkürzung der übrigen wird geringer (Bild 2, II, Seite 22). (Umgekehrt bei Drehung in entgegengesetzter Richtung.) Diese Lagen entsprechen einer vierten Projektion mit der Projektionsebene π_4 unter einem Winkel $0^\circ < \beta < 90^\circ$ gegen eine Projektionsebene π_1 geneigt und senk-

recht zu einer Projektionsebene π_3 . $\pi_3 \perp \pi_1$ und unter einem Winkel $\alpha = 45^\circ$ gegen π_2 geneigt. $\pi_1 \perp \pi_2$.

Tabelle 1 zeigt die Verkürzungsfaktoren f für eine Reihe von Winkeln γ . Die wahre Kantenlänge eines Würfels ist gleich der Länge der in der Projektion gezeigten Sechseckseite multipliziert mit $1/f$. Die Abbildung eines Würfels mit $\beta = 0^\circ$ bzw. $\gamma = 35^\circ$, ($\pi_4 \perp \pi_1$), entspricht der Abbildung des in Bild 2, S. 22, gezeigten Würfels I. Während mit zunehmenden Winkeln β die Länge der als Quadratseiten gezeigten Kanten abnimmt, erscheinen in der Projektion bisher nicht gezeigte Kanten (weil $\perp$ zur Bildebene), die nun zusammen mit den immer starker verkürzten Quadratseiten ein Sechseck bilden. Bei $\gamma = 90^\circ$ bzw. $\beta = 55^\circ$ haben alle abgebildeten Kanten gleiche Längen; in der Projektion erscheint ein regelmäßiges Sechseck. Mit $\gamma = 125^\circ$ bzw. $\beta = 90^\circ$ überdecken sich schließlich vier Paare um den Faktor 0,707 verkürzter Kanten völlig, wobei aus dem Sechseck ein Parallelogramm entsteht (Bild 2, Ia, Seite 22) mit zwei Seiten, die den wahren Kantenlängen x_1 entsprechen. Die Größe der Längsseiten ist $x\sqrt{2}$.

Werden bei verschiedenen Lagen im Bereich $0^\circ < \beta < 90^\circ$ allein die jeweils längeren sich als Seiten des Sechseckes bietenden Kanten betrachtet, so zeigt sich, daß ihre Verkürzung durch ein Maximum geht bei $\beta = 55^\circ$ mit $f_1 = f_2 = 0,819$, und daß sie Null ist bei $\beta = 0^\circ$ und $\beta = 90^\circ$. Die wahre Länge einer Würfelkante kann also aus der ebenen Abbildung dann bestimmt werden, wenn der Winkel, unter dem die Kante zur Projektionsebene geneigt ist, bekannt ist. Der Winkel β oder γ kann mit Tabelle 1 über das Verhältnis der Seitenlängen zweier Sechseckseiten erhalten werden. Die speziellen Lagen, wie sie in Bild 2 mit I und Ia dargestellt sind, können ohne weiteres aus der Projektion erkannt werden. Da in diesen Fällen zumindest zwei Kanten in ihrer wahren Länge abgebildet sind, gestaltet sich ihre Vermessung einfach unter Verwendung einer Transparenten, linearen Meßskala, deren Einheit sich aus dem Produkt (gewählte Intervallbreite $\times$ Gesamtvergrößerung) ergibt. In allen übrigen Fällen müßte eine Meßskala verwendet werden, deren Einheit um den gleichen Faktor verkürzt ist wie die zu messende Kante. Das Verfahren aber, jeweils die unterschiedlich langen Seiten zu messen, die Verkür-

zung zu berechnen, einen geeigneten Meßstab auszuwählen und mit diesem abermals zu messen, ist zu umständlich. Vielmehr genügt es, mit drei Meßskalen unterschiedlicher, definierter relativer Intervallbreite zu arbeiten.

Winkel γ	Verkürzungs- faktor der längeren Seite f_1	Verkürzungs- faktor der kürzeren Seite f_2
35°	1,000	0,000
45°	0,990	0,174
55°	0,970	0,342
65°	0,930	0,500
70°	0,915	0,574
75°	0,880	0,643
85°	0,830	0,766
90°	0,819	0,819
95°	0,866	0,790
105°	0,940	0,750
115°	0,985	0,716
125°	1,000	0,707

Tabelle 1

Eine Meßskala ist die zuvor angegebene. Ihre Einheit: (gewählte Intervallbreite Gesamtvergrößerung Verkürzungsfaktor = 1). (vergl. Bild 2, Meßskala I). Sie gilt streng für Teilchen, deren Abbildung Bild 2, I und Ia entspricht.

Eine zweite Meßskala (vergl. Bild 2, Meßskala III) mit einer Einheit (gewählte Intervallbreite $\times$ Gesamtvergrößerung $\times$ 0,819) gilt streng für Teilchen, wie sie in Bild 2 mit Abbildung III gezeigt sind. Diese Lage ($\gamma = 90^\circ$, alle Seiten des Sechseckes sind gleich

lang) kann ebenso wie die Lagen I und Ia leicht erkannt werden. Eine dritte Meßskala (vergl. Bild 2, Meßskala II) mit einem Faktor 0,915 gilt schließlich streng für die l ä n g e r e n Seiten der der Abbildung II in Bild 2 entsprechenden Sechsecke mit $\gamma = 70^\circ$. Zwar läßt sich eine solche Lage aufgrund des Projektionsbildes lediglich schätzen, jedoch der Gültigkeitsbereich dieser Meßskala kann - ebenso wie der der anderen - innerhalb einer bestimmten Grenze erweitert werden. Die drei Meßskalen haben bis zum fünften Intervall bestimmte Bereiche, für die die Intervallzahl die gleiche ist, d.h. innerhalb denen "Intervallgleichheit" herrscht (vergl. in Bild 2 die schraffierten Bereiche). Teilchen, deren projizierte Kante in einen solchen Bereich fällt, sind unabhängig von ihrer Lage zur Bildebene und der damit verbundenen verkürzten Darstellung der Kante in das richtige Größenintervall eingeordnet. Die Meßskalen I und II haben intervallgleiche Bereiche abnehmender Breite bis zum zwölften Intervall, die Meßskalen II und III solche bis zum neunten Intervall. Teilchen werden stets dann richtig, d.h. ihrer wahren Größe entsprechend eingeordnet, wenn die Kante jeweils in einen solchen Bereich fällt und wenn die geschätzte Verkürzung innerhalb des Verkürzungsbereiches zweier benachbarter Meßskalen liegt. Die Verbindungslinien der Intervallgrenzen der drei (mit gleichem Ursprung) untereinander gezeichneten Meßskalen (Bild 2) sind die gleitenden Intervallgrenzen jener Meßskalen, die den Verkürzungen zwischen Faktor 1,000 und 0,915 bzw. 0,915 und 0,819 entsprechen. Eine vertikale Verschiebung einer gegebenen Teilchenkante ist also ohne Änderung des Intervalls, d.h. ohne Änderung der ihr zuzusprechenden Größe nur so weit möglich, solange sie diese Grenzen nicht überschreitet. Damit ist gleichzeitig bei gegebener Meßskala der Bereich beschrieben, innerhalb dessen die geschätzte Verkürzung einer Kante variieren darf. Das Fehlerintervall der Schätzung ist im allgemeinen genügend groß, um eine Fehleinordnung zu vermeiden. Bei Teilchenkanten jedoch, die bei der ihrer geschätzten Verkürzung entsprechenden Meßskala in unmittelbarer Nähe einer Intervallgrenze liegen, darf die Schätzung die wahre Verkürzung nur wenig unter- bzw. überschreiten. Es genügt, aber es sollte in der Absicht, ein zuverlässiges Ergebnis zu erhalten, nicht darauf verzichtet werden, in solchen

Fällen festzustellen, ob das Verhältnis der unterschiedlich langen Kanten über oder unter dem Wert 1,6 liegt, d.h. ob der Winkel γ größer oder kleiner als 70° ist.

Weitere mögliche Lagen entsprechen einer vierten Projektion mit π_4 unter einem Winkel $0^\circ < \beta < 90^\circ$ gegen π_1 geneigt und π_3 . π_3 ist unter einem Winkel $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ aber $\neq 45^\circ$ gegen π_2 geneigt und π_1 . π_1 π_2 . - Die Messung einer der jeweils längsten Kanten erfolgt eingedenk ihrer, gegenüber einer vergleichbaren Lage, aber mit $\alpha = 45^\circ$, geringeren Verkürzung mit denselben Meßskalen. Die Verkürzung der Kante läßt sich gut aus den charakteristischen Bildern abschätzen, so daß bei geschickter Anwendung einer entsprechenden Meßskala eine Fehleinordnung nahezu ausgeschlossen ist.

Die transparenten Meßskalen werden zweckmäßig auf photographischem Wege hergestellt. Der Vergrößerungsmaßstab der Projektion muß vor der Vermessung der Teilchen auf die Meßskala geeicht werden.

Bei der Bestimmung der Zahl der Teilchen, die in die einzelnen Größenintervalle fallen, können zwei Fehler gemacht werden: ein "statistischer" Fehler, der aus einer fehlerhaften Messung der Einzelteilchen erwächst und eine Fehleinordnung zur Folge hat, zum zweiten ein Fehler (von vornherein gemacht) bei der Auswahl der zu messenden Teilchen. (vergl. Seite 37).

Zur Vermeidung eines Auswahlfehlers soll das eine nicht zu kleine Anzahl Teilchen enthaltende Beobachtungsfeld "zufällig" gewählt sein. Alle Teilchen, die im Beobachtungsfeld liegen, müssen gemessen werden. In den Fällen, in denen die Spanne der Teilchengrößen sehr groß ist, muß, um eine genügende Zahl großer Teilchen erfassen zu können, ein relativ großes Gebiet untersucht werden. Zur Bestimmung der Zahl der häufiger vorkommenden kleinen Teilchen genügt die Untersuchung eines relativ kleinen Gebietes. Man kann dabei so verfahren, daß man bei zwei verschiedenen Vergrößerungen arbeitet und die Zahl der großen Teilchen entweder über das Größenverhältnis der untersuchten Flächen oder über das Verhältnis der Anzahl Teilchen einer bestimmten, häufigen Größe ermittelt (vergl. dazu HERDAN ⁵⁾).

2. 1.4 Statistische Grundlagen 5,12,13)

Die mikroskopische Methode der Teilchengrößenbestimmung bedient sich der Verfahren der Zahlenstatistik.

Die Absicht ist, eine unübersichtliche Anzahl von gemessenen Werten einer variablen Größe (z. B. Teilchengrößen, durch mikroskopische Messung erhalten) anzuordnen in der Form einer Häufigkeitsverteilung und schließlich zu ersetzen durch repräsentative Größen wie Mittelwert und Standardabweichung (mittlere Abweichung).

Eine gemessene Häufigkeitsverteilung kann in geeigneter Weise mit einer sog. "Idealverteilung" (mathematische Verteilungsfunktion, wie Gaußsche Fehlerverteilung) verglichen, das heißt, durch eine mathematische Funktion angenähert werden, deren Parameter als leicht zu ermittelnde Größen dann zur Charakterisierung des Kollektivs herangezogen werden können.

Der Mittelwert einer Teilchengrößenverteilung gewinnt ferner Bedeutung als Basis für den Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Methoden der Teilchengrößenbestimmung mit voneinander abweichender Definition des Begriffes "Teilchengröße" (vergl. Seiten 39 und 52).

Zur Aufzeichnung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen^{*)} wird ihr Gesamtbereich in Intervalle gleicher Größe Δx_1 unterteilt. Die Unterscheidung durch Indices i kennzeichnet die Lage des Intervalls auf der Abszisse.

Ist n_i die Zahl der Teilchen, die ihrer Größe entsprechend in ein bestimmtes Intervall Δx_i fallen, dann ist $\sum n_i = N$ die Zahl aller gemessenen Teilchen.

Werden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem, dessen Abszisse die Teilchengröße darstellt über den Intervallmitten die jeweiligen Häufigkeiten n_i aufgetragen, dann erhält man, indem man über den Intervallen Rechtecke errichtet, ein sog. Histogramm. Die Flächeninhalte ($n_i \Delta x_i$) sind proportional den Häufigkeiten; die Gesamtfläche des Histogrammes $\sum n_i \Delta x_i$ repräsentiert die Gesamtzahl der Teilchen.

*) Bei den vorliegenden mikroskopischen Untersuchungen definiert als Kantenlänge x_1 eines Würfels.

Mit $N \rightarrow \infty$ und $\Delta x \rightarrow 0$ geht die diskontinuierliche in eine kontinuierliche Häufigkeitsverteilung über. Setzt man für n_i die relative Häufigkeit $h_i = \frac{n_i}{N}$ dann ist die Fläche unter dieser Verteilungskurve gegeben durch

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta x \rightarrow 0}} \sum_{i=1}^j h_i \Delta x_i = \int_{x=0}^{x_0} f(x) dx = H(x_0) . \quad (2)$$

Das Integral $\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$ ist gleich einem Wert $H(x_1)$ der angibt, wieviel Prozent aller Teilchen innerhalb des angegebenen Größenbereiches -bis zu den jeweiligen Intervallgrenzen- liegen. Diese relative Summenhäufigkeit ist für die gemessene Verteilung gegeben durch $H_i = \sum h_i$ (3) und mit einer "Idealverteilung" verbunden durch den Grenzübergang $\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta x \rightarrow 0}} H_i = H(x_1)$.

Die Abweichung der gemessenen H_i von der idealen $H(x_1)$ nimmt proportional $1/\sqrt{N}$ ab.

Die Zusammenfassung des statistischen Materials zu sog. statistischen Parametern erfolgt nun gemäß den Definitionsgleichungen

$$\text{des arithmetischen Mittels} \quad \bar{x} = \frac{\sum n_i x_i}{N} \quad (4)$$

$$\text{und der Standardabweichung} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum n_i x_i^2}{N} - \bar{x}^2} . \quad (5)$$

σ gibt an, wie weit im Mittel die einzelnen Teilchengrößen der Verteilung von ihrem arithmetischen Mittel abweichen. Werden systematische Fehler ausgeschlossen, dann nimmt die Genauigkeit des aus N Einzelbeobachtungen berechneten Mittelwertes zu mit größer werdendem N . Nimmt man einen Mittelwert aus N Beobachtungen in bezug auf seine mittlere Abweichung an als Summe von N gleichen Einzelwerten mit bestimmten mittleren Abweichungen, dann ist die "mittlere Abweichung des Mittelwertes" oder der "Standardfehler des Mittels" $\sigma_M = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$. (6)

Das $f(x)$ der Gleichung (2) ist die "Verteilungsfunktion" des der empirisch ermittelten Verteilung der Teilchengrößen gegebenenfalls entsprechenden statistischen Gesetzes. Die Wahrscheinlichkeit dw , daß ein Teilchen in einem differentiellen Intervall dx zu finden ist, wird von der Lage des dx abhängen und es ist $dw = f(x)dx$. Die Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung eines Teilchens im Bereich zwischen x_1 und x_2 ist dann $\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$.

Die Gaußsche Normalverteilung

Eine Anzahl disperser Materialien zeigen eine Verteilung der Teilchengrößen, die sich durch die bekannte Gaußsche Fehlerverteilungsfunktion darstellen, zumindest aber in guter Näherung widergeben läßt. Die "Streuung" hat hier -im Gegensatz zum Fehler- ihren Grund im Objekt selbst.

Die "normierte Gaußsche Normalverteilung" kann in der Form

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} x^2}$$

geschrieben werden.

$f(x)$ hat ein Maximum bei $x = 0$, mit $y_{\max} = 0,3989$

und Wendepunkte bei $x = \pm 1$, mit $y_w = 0,2420$.

Bildet man

$$f(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} x^2} dx = n_t,$$

dann ist n_t die Zahl der Teilchen, die auf den Merkmalswert $x = t$ fallen. Fragt man nach dem Ausdruck, mit dem $a \cdot 1 \cdot 1$ e Teilchen dieses "mathematischen" Kollektivs umfaßt sind, dann

ist $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} x^2} dx = H(x)$, also gleich

der Gesamtfläche unter der Verteilungskurve und dem Werte nach gleich 1.

Da die relative Häufigkeit der Teilchen innerhalb eines beliebigen Bereiches durch die Fläche unter der Kurve in diesem Bereich repräsentiert ist, ergibt die Integration mit den Wendepunktsabszissen als Grenzen den Wert 0,6826, das heißt: zwischen den Wendepunktsabszissen sind 68,26% aller Teilchen zu finden. Die Wendepunktsabszissen sind dem Betrag nach gleich der mit Gleichung (5) definierten "Standardstreuung" σ . Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen innerhalb des Intervalles $x_{\text{Wend.}} = \sigma = 1$ zu beiden Seiten des Maximums $x = 0$ anzutreffen, ist gleich groß und etwa 2:1.

Innerhalb des Bereiches $-1,645\sigma$ und $+1,645\sigma$ liegen 90% aller Teilchen, die außerhalb dieses Bereiches liegenden werden als "nicht normal" bezeichnet. Mit $\pm 2\sigma$ werden 95% aller Teilchen erfaßt.

Die Werte des "Gaußschen Fehlerintegrals" sind tabelliert. Ihre graphische Darstellung ergibt die als "Integralkurve", "Charakteristik" oder "Summenprozentkurve" bekannte S-Kurve.

Der 50%-Wert der Summenprozentkurve, der Wert von x also, bis zu dem 50% aller Teilchen zu beobachten sind, wird als Median oder Zentralwert des Kollektivs bezeichnet. Der Median einer "Normalverteilung" ist gleich ihrem arithmetischen Mittel und gleichzeitig die Stelle maximaler Häufigkeit.

Bei der empirischen Bestimmung einer Häufigkeitsverteilung ist die Integration durch eine Summation ersetzt; die so erhaltenen Punkte werden durch einen "glättenden" Kurvenzug verbunden. Durch die beschränkte Anzahl N gemessener Teilchen wird die gemessene Häufigkeitsverteilung besonders da, wo die Zahl der Teilchen in einem Intervall niedrig ist, eine zum Teil beträchtliche Streuung (statistische Schwankung) aufweisen. Eine solche, empirisch ermittelte Verteilungskurve wird zweckmäßig mit einer "mathematischen Idealverteilung" verglichen, bzw. wenn es zulässig erscheint durch sie ersetzt. Der Vergleich wird vorteilhaft unter Verwendung eines sog. "Wahrscheinlichkeitsnetzes" graphisch durchgeführt.

Die S-förmige Summenprozentkurve einer "Normalverteilung" wird in einem Wahrscheinlichkeitsnetz zu einer Geraden gestreckt. Trägt man in ein solches Koordinatensystem die gemessenen rela-

tiven Summenhäufigkeiten über der oberen Grenze des zugehörigen Intervalles auf, dann ist eine *Ausgleichsgerade* die Summenlinie der als zugrundeliegend anzunehmenden "Normalverteilung", also gleichzeitig die *Ersatzfunktion* für die aus den genannten Gründen streuende empirische Häufigkeitsverteilung, die der Wirklichkeit vielfach näher kommen wird. Ein rechnerischer Vergleich einer experimentellen Kurve mit einer mathematischen Ersatzfunktion ist möglich, jedoch weitaus umständlicher (siehe z.B. HERDAN ⁵⁾).

Kann durch die "Meßpunkte" eine Ausgleichsgerade gelegt werden, dann sind die Kenngrößen des Kollektivs (Mittelwert und Standardstreuung) unmittelbar dem Wahrscheinlichkeitsnetz zu entnehmen. Um den Zahlenwert des arithmetischen Mittels $\bar{x}$ zu erhalten ist es lediglich erforderlich, den Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der 50%-Horizontalen auf die Abszisse zu projizieren. Die Projektion des Schnittpunktes Gerade und Horizontale in der Höhe 15,9% oder 84,1% auf die x-Achse führt zu einem $x_{15,9}$ - bzw. $x_{84,1}$ -Wert; die Differenz $(\bar{x} - x_{15,9})$ bzw. $(x_{84,1} - \bar{x})$ ist dann der Zahlenwert der Standardstreuung σ .

Nach KOTTLER ^{14,15)} kann eine empirische Verteilung dann durch eine mathematische Verteilung wiedergegeben werden, wenn die gemessenen Summenhäufigkeiten H_1 innerhalb eines definierten "Fehlerstreifens" liegen. Er wird erhalten, wenn man die "mitt-

$$\text{lere quadratische Abweichung"} \quad S = \sqrt{\frac{1}{N} H(x_1) (1 - H(x_1))} \quad (7)$$

an mehreren Punkten $H(x_1)$ der gewählten Ausgleichsgeraden zu beiden Seiten in Ordinatenrichtung aufträgt und die so erhaltenen Punkte (jeweils die auf einer Seite der Ausgleichsgeraden liegenden) miteinander verbindet.

Die "logarithmische Normalverteilung" 16 - 22)

Im Gegensatz zu einer Gaußschen Normalverteilung, die dann entsteht, wenn die Unterschiede der Einzelelemente der statistischen Gesamtheit durch additives Zusammenwirken einer Reihe von Faktoren hervorgerufen werden, entsteht eine sog. *l o g - n o r m a l e* Verteilung (zumindest in vielen Fällen plausibel) nach einem multiplikativen Prinzip. Die Gaußsche Verteilung ist geeignet, symmetrische Verteilungen wiederzugeben, nicht aber mehr oder minder "schiefe", unsymmetrische Häufigkeitskurven, wie sie oft bei biologischen aber auch anorganischen Kollektiven oder bei Mahlprozessen im Hinblick auf die Größe der dabei entstehenden Partikel zu beobachten sind. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß solche schiefen Häufigkeitsverteilungen in symmetrische Kurven überführbar sind, und daß eine den genannten Befunden entsprechende, durchaus nicht willkürliche Abszissentransformation, die eine unsymmetrische Verteilungskurve in die Gaußsche Glockenkurve überführt, mit der *l o g a r i t h m i s c h e n* Transformation des Merkmals x gegeben ist (siehe insbesondere: GEBELEIN ²⁰). Die Gaußsche Fehlerverteilungsfunktion ist jetzt in

der Form $y = e^{-\frac{\xi^2}{2\sigma^2}}$ zu schreiben, wobei $\xi = \ln x$ ist.

War bei einer Gaußschen Normalverteilung die Zahl n_1 der Teilchen mit einer Größe zwischen x_1 und x_2 gegeben durch

$$n_1 = \frac{\sum n_i}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp. - \frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} dx$$

so ist bei einer *log-normalen* Verteilung

$$n_1 = \frac{\sum n_i}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int_{x_1/\log \sigma_g}^{x_2/\log \sigma_g} \exp. - \frac{(\log x - \log x_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g} d \log x.$$

Als Kenngröße tritt an die Stelle des arithmetischen Mittels $\bar{x}$

der Normalverteilung tritt das *g e o m e t r i s c h e* Mittel

$$\log x_g = \frac{\sum n_i \log x_i}{N} \quad (8)$$

als eine *m i t t l e r e* Größe; das geometrische Mittel ist der *M e d i a n*wert dieser sog. "Normalverteilung 2. Ordnung.

Die Abweichungen vom Medianwert sind jetzt nicht mehr durch Differenzen eines bestimmten Betrages und gleicher Wahrscheinlichkeit auszudrücken, sondern durch Quotienten.

Medianwert x_g , arithmetisches Mittel $\bar{x}$ und häufigster Wert $x_{\max}$ einer log-normalen Verteilung sind im Gegensatz zur Gauß-Verteilung Werte unterschiedlicher Größe und es gilt:

$$x_{\max} < \text{geom. Mittel } x_g < \text{arith. Mittel } \bar{x} .$$

Mit $\lambda = e^{c^2 s^2}$, wobei $c = 1/x_g$ und mit s die Standardstreuung (σ_g) bezeichnet ist,

$$\text{ist} \quad x_{\max} = \frac{1}{c \lambda} \quad \text{und} \quad \bar{x} = \frac{\sqrt{\lambda}}{c} . \quad (9,10)$$

Zur Erkennung einer log-normalen Verteilung, d.h. zum Vergleich einer *gemessenen* Verteilung kann man in derselben Weise verfahren wie bei der Gaußschen Normalverteilung. Anstelle des Wahrscheinlichkeitsnetzes mit linearer Abszissenteilung ist jedoch ein solches mit logarithmisch *geteilter* Abszisse zu verwenden (Die Abszissen werden als dekadische Logarithmen aufgetragen). Die Summenprozentkurve einer log-normalen Verteilung erscheint in einem solchen Wahrscheinlichkeitspapier als eine Gerade. Die Projektion des Schnittpunktes der Geraden mit der 50%-Horizontaleⁿ auf die Abszisse ergibt unmittelbar den Zahlenwert für $\log x_g$. Die Differenz $(\log x_g - \log x_{15,9})$ oder $(\log x_{84,1} - \log x_g)$ ist jeweils der Logarithmus der "geometrischen Standardstreuung" σ_g .

Da gezeigt werden konnte ¹⁹⁾, daß für den Fall einer log-norma-

len Häufigkeitsverteilung des Merkmals x auch die n -ten Potenzen von x (entsprechend den Oberflächen oder Volumina) log-normal verteilt sind, mit gleichbleibender Standardstreuung σ_g nur um verschiedene Mittelwerte, genügt also die Kenntnis der Zahlenwerte von x_g und σ_g , um die Summenlinien der Oberflächen- bzw. Volumenverteilung, ihre Medianwerte und ihre arithmetischen Mittel angeben zu können.

Die Zahlenverteilung der Oberflächen und der Volumina

Die Oberfläche O von N Teilchen ist, wenn x die Kantenlänge oder den Durchmesser angibt, gegeben durch

$$O = \sum f(x_i^2) n_i, \text{ das Gesamtvolumen ist } V = \sum f(x_i^3) n_i.$$

Man spricht entsprechend der Potenz r , zu der die Größe x genommen ist, von der Verteilung der "Momente r -ter Ordnung", deren Durchschnittswerte definiert sind durch

$$\overline{x_r} = \frac{\sum n_i x_i^r}{N} = \frac{1}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int x^r \exp. - \frac{(\log x - \log x_g^2)}{2 \log^2 \sigma_g} d \log x. \quad (11)$$

Für die Häufigkeitsverteilung der den Oberflächen proportionalen x^2 ist das arithmetische Mittel

$$x_{n,0} = \left[\frac{\sum n_i x_i^2}{N} \right]^{1/2}, \quad (12)$$

also die Kantenlänge jenes hypothetischen Teilchens, das die durchschnittliche Oberfläche aufweist.

Die Kantenlänge eines hypothetischen Teilchens mit dem durchschnittlichen Volumen ist definiert als

$$x_{n,v} = \left[\frac{\sum n_i x_i^3}{N} \right]^{1/3}. \quad (13)$$

Durch Integration der Gleichung (11) konnte gezeigt werden, daß die Logarithmen der Mittelwerte fortschreitender Ordnung um den konstanten Betrag $0,5 \ln^2 \sigma_g$ differieren (17, 19):

$$\frac{\bar{x}_r}{\bar{x}_{r-1}} = e^{0,5 \ln^2 \sigma_g} ; \quad (14)$$

die Beziehung gilt streng für $\log \sigma_g < 0,14^{13)}$. Danach ist also

$$\log \bar{x} = \log x_g + 1,151 \log^2 \sigma_g \quad (4a)$$

$$\log x_{n,0} = \log x_g + 2,303 \log^2 \sigma_g \quad (12a)$$

$$\log x_{n,v} = \log x_g + 3,454 \log^2 \sigma_g \quad (13a)$$

und man kann mit einem einmal bestimmten Mittelwert einer beliebigen Momentenverteilung und ihrer Standardstreuung σ_g den Mittelwert der Verteilung jeder anderen Ordnung ohne weitere Messung berechnen.

Die Medianwerte der Häufigkeitsverteilungen, deren arithmetische Mittel $x_{n,0}$ bzw. $x_{n,v}$ sind, liegen nach Gleichung (4a) um den Betrag $1,151 \log^2 \sigma_g$ nach niederen Werten von x verschoben. Trägt man in einem Wahrscheinlichkeitsnetz den Wert ($\log$ Median $x_{n,0}$) bzw. ($\log$ Median $x_{n,v}$) auf der 50%-Horizontalen auf und zeichnet durch diesen Punkt eine Parallele zur Ausgangsverteilung von x_i , dann gibt die so erhaltene Summenlinie die Prozentzahl der Teilchen an, die den auf der Abszisse aufgetragenen Kantenlängen x entsprechende Oberflächen bzw. Volumina haben.

Die Oberflächenverteilung und ihre Mittelwerte ¹⁸⁾

Wird die Gesamtheit der zu untersuchenden Teilchen nicht - wie es mit den Gleichungen (11), (12) und (13) geschehen ist - ausgedrückt durch die Gesamtzahl N , sondern durch ihre Gesamtoberfläche $O = \sum f(x_i^2) n_i$, dann ist das arithmetische Mittel dieser Verteilung gegeben durch

$x_{V0} = \frac{\sum x_i f(x_i^2) n_i}{0}$. Für kubische Teilchen der Kantenlängen x_i kann dann geschrieben werden

$$x_{V0} = \frac{\sum n_i x_i^3}{\sum n_i x_i^2} \quad (15)$$

und nach Gleichung (14) ist bei log-normal-verteiltem x_i

$$\log x_{V0} = \log x_g + 5,757 \log^2 \sigma_g. \quad (15a)$$

Der Median der Oberflächenverteilung ergibt sich nach Gleichung (4a) aus x_{V0} zu

$$\log x_0 = \log x_{V0} - 1,151 \log^2 \sigma_g \quad (16)$$

oder nach $\log x_0 = \log x_g + 4,606 \log^2 \sigma_g. \quad (16a)$

Die Oberflächenverteilung ist darzustellen in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse (wie bei der Häufigkeitsverteilung) die Lineardimension x trägt; auf der Ordinate sind die "Prozent-Gesamtoberfläche" abgetragen. Eine log-normale Oberflächenverteilungskurve ist ähnlich der entsprechenden Häufigkeitskurve; ihr Anstieg und das Abfallen sind jedoch, verglichen mit letzterer, weniger steil.

Im allgemeinen Fall können die "Prozent-Gesamtoberfläche" $O(x_i)$, die von Teilchen bis herauf zu einer Kantenlänge x_i gebildet werden, aus ermittelten relativen Häufigkeiten h_i der Kantenlängen x_i berechnet werden nach

$$O(x_i) \% = \frac{h_i x_i^2}{\frac{1}{100} \sum h_i x_i^2}.$$

Im Falle der log-normalen Verteilung von h_i kann $O(x_i)$ einem Wahrscheinlichkeitsnetz direkt entnommen werden, wenn durch den nach Gleichung (16a) berechneten Median die Parallele zur Summenhäufigkeitslinie gelegt wurde.

Das arithmetische Mittel der Oberflächenverteilung x_{V0} ist bedeutungsvoll als diejenige "durchschnittliche Teilchengröße", die sich aus einer gemessenen "spezifischen Oberfläche" berechnen

läßt, bzw. mit der eine "spezifische Oberfläche" (z.B. O_{EM} aus elektronenmikroskopisch gemessenen Kantenlängen x_1 der Häufigkeit n_1) berechnet werden kann.

Es gilt

$$O_{\text{spez.}} = \frac{\alpha_o}{\alpha_v \varrho} \frac{\sum n_1 x_1^2}{\sum n_1 x_1^3} \quad (17)$$

α_o und α_v sind sog. "Gestaltsfaktoren" (vergl. 5)), die das Quadrat von x in die Oberfläche bzw. die dritte Potenz von x in das Volumen des Einzelteilchens überführen.

Für kubische Teilchen und x = Kantenlänge gelten die Werte

$\alpha_o = 6$, $\alpha_v = 1$. ϱ ist die Dichte des Materials.

Die mittlere Teilchengröße x_{V0} ist ferner proportional dem arithmetischen Mittel der "Säulenlängenverteilung" $\bar{M}$, das röntgenographisch zu bestimmen ist (vergl. Seite 47 ff.). Die Häufigkeiten $h(M)$ der Dimensionen ("Säulenlängen") M entsprechen den auf der vorhergehenden Seite beschriebenen "Prozent-Gesamtoberfläche" $O(x_1) \%$.

Die Volumenverteilung und ihre Mittelwerte

Die "Volumenverteilung" ist definiert als eine Verteilung der (%) -Anteile des Gesamtvolumens auf die Lineardimensionen x_1 der Einzelteilchen. Ihre Summenlinie gibt also an, wieviel Prozent des Gesamtvolumens von Teilchen bis herauf zu einer Größe x_1 gebildet werden.

Verteilungen dieser Art werden bei der Sedimentationsanalyse oder bei Siebanalysen erhalten und liegen, worauf später noch eingegangen wird (Seite 43 ff.), der röntgenographischen Bestimmungsmethode für eine mittlere Teilchengröße zugrunde.

Das arithmetische Mittel der Volumenverteilung ist, wenn das Gesamtvolumen durch $V = \sum f(x_1^3)n_1$ beschrieben werden kann, zu

formulieren als

$$x_w = \frac{\sum x_1 f(x_1^3)n_1}{V} \quad \text{Für}$$

kubische Teilchen mit Kantenlängen x_i ist

$$x_W = \frac{\sum n_i x_i^4}{\sum n_i x_i^3} . \quad (18)$$

Im Falle log-normaler Verteilung von x_i (z.B. mikroskopisch bestimmt) ist mit x_g und σ_g nach Gleichung (14) berechenbar

$$\log x_W = \log x_g + 8,060 \log^2 \sigma_g \quad (18a)$$

und der Medianwert x_g der Volumenverteilung

$$\log x_g = \log x_g + 6,909 \log^2 \sigma_g \quad (19)$$

bzw.
$$\log x_g = \log x_W - 1,151 \log^2 \sigma_g . \quad (19a)$$

Wird in einem Wahrscheinlichkeitsnetz der Wert x_g auf der 50%-Horizontalen aufgetragen und durch diesen Punkt eine Parallele zur Summenlinie der Ausgangsverteilung gelegt, dann ist damit die Summenprozentlinie der Volumenverteilung gegeben. Der Prozentteil des Gesamtvolumens $V(x_i)$, der von Teilchen der Kantenlänge x_i gebildet wird, kann durch Differenzenbildung der Summenprozentlinie entnommen werden. $V(x_i)$ ist allgemein berechenbar nach

$$V(x_i) \% = \frac{h_i x_i^3}{\frac{1}{100} \sum h_i x_i^3} .$$

Die Volumenverteilungskurve kann dann gezeichnet werden in einem x - $V(x)$ -Diagramm. Die $V(x_i)$ -Werte liegen anfangs niedriger als die entsprechenden h_i -Werte der Ausgangsverteilung; bei hohen Werten von x liegen die $V(x)$ -Werte über den h -Werten.

Graphische Ermittlung der Lage der Summenlinien höherer Momente

Nach GEBELEIN ²¹⁾ kann die Bestimmung der Summenlinien höherer Momente einer log-normalen Ausgangsverteilung der Häufigkeiten h_i von x_i graphisch durchgeführt werden.

Die Summenlinien log-normaler Verteilungen und beliebiger Ordnungen sind, in einem Wahrscheinlichkeitsnetz dargestellt, parallele Geraden.

Mit
$$M_n = \frac{1}{c^n} \lambda^{\frac{1}{2} n^2}$$
 wobei $\lambda = e^{c^2 s^2}$ (vergl. S. 29)

ξ die Variable der normierten Gauß-Verteilung, deren Summenhäufigkeiten $H(\xi)$ auf der Ordinate des Wahrscheinlichkeitsnetzes aufgetragen sind

und $M_n(X) = M_n H(\xi - ncs)$

für eine an der Stelle X abgeschnittene Verteilung, ist der Übergang zu einer Summenlinie eines Momentes mit beliebigen Exponenten n gleichbedeutend mit einer Verminderung von ξ um ncs .

Für die Summenhäufigkeitslinie der Kantenlängen x_1 (Zahlenverteilung) ist $n = 0$.

Mit $n = 2$ erhält man daraus die Summenlinie der den Oberflächen proportionalen x_1^2 .

Mit $n = 3$ ergibt sich die Summenlinie der den Volumina proportionalen x_1^3 .

Die Summenlinien geben an, wieviel Prozent der Gesamtzahl, der Gesamtoberfläche oder des Gesamtvolumens der Probe von Teilchen bis herauf zu einer bestimmten Kantenlänge x_1 gebildet werden. Die Medianwerte x_g , x_0 und x'_g können dem Wahrscheinlichkeitsnetz direkt entnommen werden.

Die durch die Verringerung von ξ beim Übergang von $n = 0$ zu $n = 2, 3 \dots$ bedingte Parallelverschiebung der Geraden nach rechts, bewirkt also eine Vergrößerung aller x -Werte um den Faktor $e^{c^2 s^2}$. Zur praktischen Anwendung dieses Ergebnisses ist es somit lediglich erforderlich, die Größe (cs) im Ordinatenmaßstab 1 des Wahrscheinlichkeitsnetzes zu bestimmen.

Dazu zeichnet man durch die Stelle $\xi = 0$ (50%-Ordinate) eine Parallele zur Ausgangssummenlinie und bringt sie mit einer Horizontalen (Kontrollgerade) in der Höhe

$$\xi_K = \frac{\xi - \text{Einheit in (mm)}}{\text{Abzisseneinheit in (mm)}}$$

zum Schnitt. Ist der Abstand der 84,1%-Horizontalen von der 50%-Horizontalen q Millimeter, dann ist $(\xi_K \cdot q)$ der in Millimetern gemessene Abstand von der 50%-Horizontalen, in den die Kontrollgerade zu legen ist. Die Strecke [Schnittpunkt - Ordinate] ist der Wert von (cs) im Ordinatenmaßstab, also direkt übertragbar.

In den Abständen $(2cs)$ bzw. $(3cs)$ in Ordinatenrichtung liegen dann die Summenlinien der Oberflächen bzw. der Volumina. Die Medianwerte x_0 und x'_g ergeben sich durch Projektion der Schnittpunkte dieser Geraden mit der 50%-Horizontalen auf die Abszisse.

Der Wert (cs) im Abszissenmaßstab wird erhalten, wenn man wie oben angegeben verfährt, jedoch als Kontrollgerade die 84,1%-Horizontale verwendet und die Strecke Schnittpunkt - Ordinate durch die Abszisseneinheit des verwendeten Wahrscheinlichkeitspapiers in Millimetern teilt; das entspricht

$$\text{der Gleichung} \quad cs = \frac{1}{5} 2,303 \log \frac{x_1}{x_g} \quad (22) \quad (\text{vergl. 20, 21})$$

Mit graphisch ermitteltem (cs) im Abszissenmaßstab sind die Mittelwerte der Verteilungen beliebiger Ordnung berechenbar. Aus Gleichung (20) wird

$$\sqrt[n]{M_n} = \frac{1}{c} \lambda^{\frac{1}{2} n} \quad (23)$$

und man erhält mit $n = 2$ die Kantenlänge $x_{n,0}$ des Teilchens, das die durchschnittliche Oberfläche aufweist, mit $n = 3$ die Kantenlänge $x_{n,v}$ des Teilchens mit dem durchschnittlichen Volumen. Wird $n = 5$ und $n = 7$ gesetzt, dann erhält man schließlich x_{v0} und x_w (vergl. Gleichungen (15) und (18)). Mit $n = 4$ bzw. $n = 6$ können die Medianwerte x_0 bzw. x_g berechnet werden.

Der mit Gleichung (14) beschriebene konstante Betrag, um den sich die Logarithmen der Mittelwerte der Verteilungen zunehmender Ordnung unterscheiden, kann mit dem von GEBELEIN eingeführten Parameter ausgedrückt werden als $0,5 \ln^2 \sigma_g = \log \lambda^{0,5}$.

Der statistische Fehler bei Teilchengrößenbestimmungen 5)

Die Streuung, die eine Anzahl n experimentell bestimmter mittlerer Teilchengrößen $\bar{x}_m$ um einen mittleren Wert $\bar{X}$ zeigt, kann zwei Ursachen haben. Einmal werden statistische Schwankungen in der Zusammensetzung einer durchaus repräsentativen Probe zu streuenden Ergebnissen führen (Probenfehler), zum anderen werden, besonders wenn die Mittelwerte $\bar{x}_m$ nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden, die Abweichungen von $\bar{X}$ durch einen "experimentellen Fehler" bedingt sein.

Für die Streuung der Mittelwerte $\bar{x}_m$ gilt

$$\frac{\sum (\bar{x}_m - \bar{X})^2}{n} = \frac{\sigma^2}{N} + (\text{experimenteller Fehler}) .$$

Die Beträge, die die "Teilfehler" zum Standardfehler des Mittelwertes beitragen, variieren. Bei der mikroskopischen Teilchengrößenbestimmung wird - besonders wenn das Beobachtungsfeld klein ist - der Probenfehler dem Betrag nach den experimentellen Fehler weit übersteigen. Bei den übrigen Methoden (die Proben sind dort weitaus größer) wird allgemein der experimentelle Fehler überwiegen und ist in vielen Fällen allein in Betracht zu ziehen.

Ob eine Abweichung eines Meßwertes von einem zu berechnenden mittleren Wert zufällig ist oder ob sie bedingt ist durch eine echte Unterschiedlichkeit des gemessenen Objektes, diese Frage kann über die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, mit der eine beobachtete Abweichung auftreten kann, entschieden werden. Als Trennlinie zwischen "wahrscheinlich" und "nicht wahrscheinlich" gilt konventionell die 5 %-Grenze, die bei einer Normalverteilung dem Bereich $\pm 1,96\sigma$ entspricht; der Wert 2σ ist also der Maßstab, an dem die Signifikanz streuender Ergebnisse getestet werden kann.

Der "Standardfehler des Mittelwertes" ist mit Gleichung (6) beschrieben. Der damit ausgedrückte Fehler berücksichtigt lediglich Schwankungen innerhalb der gemessenen Probe.

Sollen die Ergebnisse (z.B. einer mikroskopischen Vermessung) zweier Proben miteinander verglichen werden, dann muß die Diffe-

rens Δ der mittleren Teilchengrößen $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ der Proben 1 und 2 gegen den Standardfehler der Differenz der Mittelwerte

$$\sigma_{\Delta} = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}} \quad \text{getestet werden;} \quad (24)$$

σ_1 und σ_2 sind die Standardstreuungen, N_1 und N_2 die Zahl der Teilchen der zu vergleichenden Proben.

Ist $t = \frac{\Delta}{\sigma_{\Delta}} < 2$, dann kann die Verteilung der Teilchengrößen innerhalb der beiden Proben als identisch betrachtet werden.

$t > 2$ bedeutet aber, daß entweder die Proben nicht vom gleichen Material stammen oder das Ergebnis einer Probe verfälscht ist durch ein zu kleines N .

Der Vergleich mikroskopischer Ergebnisse mit einem einzelnen, nach einer anderen Methode gewonnenen Mittelwert erfolgt nach

$$\text{der Beziehung} \quad t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\text{Standardstreuung d. mikr. Mittelwerte}} .$$

Bezüglich der Einbeziehung experimenteller Fehler der Einzelergebnisse in solche Vergleiche sei auf HERDAN ⁵⁾ verwiesen.

Die Beurteilung der Hypothese über die Form der Verteilung von Teilchengrößen im Vergleich zur gemessenen Verteilung kann nach dem Fehlerstreifen von KOTTLER (Gleichung (7)) erfolgen; ein rechnerisches Verfahren ist mit dem χ^2 -Test gegeben.

2. 2 Bestimmung einer mittleren Teilchengröße durch Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode ¹⁻⁵⁾

Die sog. spezifische Oberfläche ist durch Adsorption von N_2 in der Nähe seiner Siedetemperatur an der Teilchenoberfläche nach dem von BRUNAUER, EMMETT und TELLER ²⁵⁾ angegebenen Verfahren messbar. Das Verfahren ist in zahlreichen Arbeiten diskutiert; seine Anwendbarkeit ist heute allgemein anerkannt ^{10,26-28)}.

Die spezifische Oberfläche O_{BET} eines dispersen Materials ist eine Funktion der Verteilung der Teilchengrößen, deren arithmetisches Mittel x_{BET} mit der zu messenden Oberfläche durch die Beziehung

$$O_{BET} = \frac{\alpha_o}{\alpha_v \varphi} \frac{1}{x_{BET}} \quad (25)$$

verknüpft ist. α_o und α_v sind definierte "Gestaltfaktoren" (siehe Seite 33); φ ist die Dichte des untersuchten Materials. Die so bestimmbare m i t t l e r e Teilchengröße x_{BET} ist definitionsgleich dem mit Gleichung (15), Seite 32, beschriebenen

$$n_{x_{v0}} = \frac{\sum n_1 x_1^3}{\sum n_1 x_1^2} ;$$

letztere, aus mikroskopisch gemessenen x_1 -Werten berechnete, mittlere Teilchengröße ist also die "Vergleichsgröße" ("Vergleichskantenlänge", "Vergleichsdurchmesser") für x_{BET} (vergl. Gleichung (17)).

Da durch Gasadsorption die "Gesamtoberfläche" (= "innere Oberfläche" + "äußere Oberfläche") gemessen wird, ist die resultierende Teilchengröße x_{BET} im Falle poröser Materialien im Sinne eines hypothetischen Teilchens hinsichtlich Größe und Gestalt zu definieren.-Demgegenüber ergibt die mikroskopische Methode die Größe der "äußeren Oberfläche" ("geometrische Oberfläche" ^{*)}), und die Differenzen der Ergebnisse werden im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß man unter dem Begriff "Teilchen" zweierlei zu

*)vergleiche Gleichung (17), Seite 33.

verstehen hat: mikroskopisch nicht weiter auflösbare "Teilchen" (Aggregate) der mittleren Größe x_{V0}

und eben diese "Aggregate" bildenden, hypothetischen "Einzelteilchen" der Größe x_{BET} .

Aus der Übereinstimmung der Ergebnisse O_{BET} und $O_{mikr.}$ kann auf das Fehlen einer "inneren Oberfläche", auf das Nichtvorliegen irgendwelcher "Sekundärteilchen" und auf "glatte" Oberflächen der "Primärteilchen" geschlossen werden. Die Übereinstimmung wird in solchen Fällen innerhalb eines durch experimentelle Fehler bedingten Bereiches liegen, zumal dann, wenn die Gestalt der Teilchen regelmäßig und einheitlich ist, das heißt wenn nicht über die Gestalt fehlerhafte Annahmen gemacht werden mußten.

Bei einer Reproduzierbarkeit des Ergebnisses innerhalb $\pm 1-2\%$ wird die absolute Genauigkeit, mit der O_{BET} gemessen werden kann, kaum geringer sein als $\pm 10\%$.

2. 3 Die röntgenographische Methode zur Bestimmung von Teilchengrößen ^{29 - 31)}

Sowohl die Größe kohärent streuender Bereiche als auch Gitterverzerrungen beeinflussen neben der apparativen Anordnung den Intensitätsverlauf von Röntgeninterferenzlinien derart, daß über die Breite der Intensitätsverteilung eine Aussage über Mittelwerte der Teilchengrößen- bzw. Verzerrungsverteilungen, aus der Form des Intensitätsverlaufes sogar Aussagen über die Verteilungsfunktion der Teilchengrößen gemacht werden können.

Als geeignetes Maß für die Breite einer Linie kann die "Halbwertsbreite" oder die "Integralbreite" definiert werden. Zur Ermittlung der Reflexbreite und der Reflexform, die ausschließlich durch Teilchengröße und Gitterverzerrung hervorgerufen werden, sind unterschiedliche Verfahren -jedoch gleichen Prinzips- angegeben.

Wird der gemessene Reflex $h(x)$ als Überlagerung von zwei Funktionen $g(x)$ und $f(x)$ aufgefaßt, wobei $g(x)$ die Verteilungsfunktion durch Geräteinflüsse und $f(x)$ die Verbreiterungsfunktion durch Teilchengröße (Gitterverzerrung), also die "wahre" Intensitätsverteilung, bedeuten, dann ist

$$h(x) = \int f(y) g(x-y) dy ,$$

woraus nun $f(x)$ bestimmt werden kann.

JONES ³²⁾ schlägt zur Ermittlung von $f(x)$ ein Vergleichsverfahren vor, in dem er $h(x)$ vergleicht mit einem $h_{\text{Rich}}(x) = g(x)$ eines geeigneten Präparates ohne verbreiternde Einflüsse durch Teilchengröße und Gitterverzerrungen und so die nur durch Teilchengröße und Verzerrungen hervorgerufene Integralbreite des zu untersuchenden Präparates erhält. Ähnlich arbeitet das Vergleichsverfahren von STOKES ³³⁾, jedoch unter Berücksichtigung der gesamten Linienform. STOKES entwickelt dazu die Funktionen $h(x)$, $g(x)$ und $f(x)$ in Fourierreihen und erhält über die Koeffizienten A_n der Fourierreihen Halbwerts- bzw. Integralbreite des reduzierten, "wahren" Reflexes. Weitere unter vereinfachenden Annahmen abgeleitete Vergleichsverfahren geben WARREN ³⁴⁾ sowie SCHOENING, VAN NIEKERK und HAUL ³⁵⁾ an. Diesen Vergleichsverfahren gegenüber steht ein von KOCHENDÖRFER ³⁶⁾ entwickeltes Absolutverfahren zur Bestimmung der wahren Halbwertsbreite, bei dem

alle Apparateinflüsse einzeln berücksichtigt werden. BERTAUT³⁸⁾ gibt ein absolutes Verfahren an -jedoch unter Berücksichtigung des gesamten Intensitätsverlaufes- indem er für jeden verbreiternden Faktor eine Funktion aufstellt, nach Fourier zerlegt und die Koeffizienten der Gesamtfunktion bestimmt.

Verfahren zur Trennung der Teilchengrößen- und Verzerrungsverbreiterung werden von KOCHENDÖRFER³⁶⁾, HALL³⁹⁾ und von WARREN und AVERBACH⁴⁰⁾ angegeben (vergl. auch⁴⁷⁾).

Eine eventuell vorzunehmende $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung des gemessenen Reflexes kann nach den Verfahren von BRILL und KOCHENDÖRFER^{41,36)} JONES³²⁾ oder RACHINGER⁴²⁾ durchgeführt werden.

Der Anwendbarkeitsbereich der röntgenographischen Methode hat mit rasch abnehmenden Verbreiterungseffekt je nach den besonderen Verhältnissen eine obere Grenze bei etwa 3000 Å.

Die Beziehung zwischen wahrer Breite β eines zu messenden Reflexes und einer mittleren Dimension D der Kristallite ist durch die bekannte Gleichung von SCHERRER²⁹⁾ gegeben.

$$\text{Danach gilt} \quad \beta = \frac{K \lambda}{D \cos \Theta} \quad (26)$$

wobei K ein Zahlenfaktor ist, dessen Größe bestimmt wird durch die Gestalt der Kristallite, die Indices (hkl) der reflektierenden Netzebenen, die Definition von β und durch die Definition von D.

Andererseits gilt für die unmittelbare Bestimmung einer mittleren Dimension $\bar{M}$ der Kristallite in Meßrichtung aus den Koeffizienten A_n^T der den wahren Intensitätsverlauf darstellenden Fourierreihe die von BERTAUT³⁷⁾ abgeleitete Beziehung

$$\left. \frac{\partial A_n^T}{\partial n} \right|_{n=0} = \frac{1}{\bar{M}} \quad (27)$$

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Verteilungsfunktion für die Dimensionen M ist von BERTAUT mit der Bildung der zweiten Ableitung der Fourierkoeffizienten gefunden worden:

$$\frac{\partial^2 A_n^T}{\partial n^2} = h(M) \quad (27a)$$

2. 3.1 Zur statistischen Bedeutung der röntgenographisch bestimmten Teilchengrößen D und $\bar{M}$

Die röntgenographische Methode der Teilchengrößenbestimmung ist insofern als statistische Methode zu bezeichnen, als die über die Messung der Eigenschaft "Linienverbreiterung" und die aus der "Linienform" zu erhaltenden Teilchengrößen $M i t t e l - w e r t e$ einer Verteilung der Teilchengrößen darstellen.

Für die als $\frac{\int I(\Theta) d\Theta}{I(\Theta)_{\max}}$ definierte Integralbreite β_I gilt nach

$$\text{STOKES und WILSON }^{43)} \quad \beta_I = \frac{\lambda V}{\cos \Theta \int T_{hkl} dV}, \quad (28)$$

wobei V das Volumen und T_{hkl} eine senkrecht zur reflektierenden Netzebene gemessene und in Abhängigkeit vom Ort der Messung variable Dimension eines Kristalliten sind (Die Konstanz der T_{hkl} ist ein für würfelförmige Kristallite bei senkrecht zur Würfel Fläche verlaufenden Meßrichtung gegebener Sonderfall). Die statistische Bedeutung der dem Reziproken von β_I proportionalen Teilchengröße D (Gleichung (26) ist nach dieser Beziehung die eines arithmetischen Mittels einer Volumenverteilung der

$$\text{Dimensionen } T_{hkl} : \quad \beta_I = \frac{\lambda}{\bar{T}_{hkl} \cos \Theta}, \quad \text{das als} \quad (28a)$$

$$\text{Summe in der Form} \quad \bar{T}_{hkl} = \frac{\sum_v (T_{hkl})_v (\Delta V)_v}{\sum_v (\Delta V)_v} \quad (29)$$

zu schreiben ist. $(T_{hkl})_v$ ist die an der v -ten Stelle innerhalb des durch die Projektion des Kristalls in die Reflexionsebene gegebenen Bereiches F_p in Richtung hkl zu messende Dimension des Kristalls. $(\Delta V)_v$ ist das Volumen, das an dieser Stelle über einem Flächenelement $(\Delta F_p) = a^2$ (a = Gitterkonstante; vgl. auch ⁶³⁾) zu errichten ist. Es ist dann $\sum_v (\Delta V)_v = V$, also gleich dem Volumen des Kristalls. - Wird mit x die Kantenlänge des regelmäßig gestalteten Kristalliten bezeichnet, dann ist damit $F_p = \sum_v (\Delta F_p)_v = \alpha_p x^2$ und $(\Delta V)_v = \frac{\alpha_p}{\sum_v 1} x^2 (T_{hkl})_v$ (30)

Da man das Maximum der Dimension des Kristalliten in der gewählten Richtung ausdrücken kann als $(T_{hkl})_{\max} = \alpha x$

sind also die Dimensionen $(T_{hkl})_j$, Bruchteile b_j , des Maximalwertes von T_{hkl} :

$$(T_{hkl})_j = b_j \alpha x \quad (31)$$

und damit
$$(\Delta V)_j = b_j \frac{\alpha_p \alpha}{\sum_j 1} x^3. \quad (30a)$$

α ist ein Zahlenfaktor, der die Beziehung herstellt zwischen der der Meßrichtung hkl entsprechenden geometrischen Bedeutung von T_{hkl} in bezug auf die Gestalt des Kristalliten (z.B. Raumdiagonale eines Würfels) und der Kantenlänge x .

Entsprechend Gleichung (29) gilt nun für einen Kristalliten

$$\overline{T_{hkl}} = \alpha \frac{\sum_j b_j^2}{\sum_j b_j} \frac{x^4}{x^3} \quad \text{bzw.} \quad \overline{T_{hkl}} = c \alpha x; \quad (32)$$

für $N = \sum n_i$ Einzelkristalle gleicher Gestalt jedoch unterschiedlicher Kantenlängen x_i (also auch unterschiedlicher mittlerer Dimensionen $\overline{T_{hkl}}$ der einzelnen Kristallite) geht die Gleichung (32) über in

$$\overline{T_{hkl}} = c \alpha \frac{\sum n_i x_i^4}{\sum n_i x_i^3} \quad \text{bzw.} \quad \overline{T_{hkl}} = c \alpha x_w. \quad (33)$$

Das heißt: die der zu messenden Breite β_I umgekehrt proportionale mittlere Teilchengröße $\overline{T_{hkl}}$ kann als das Resultat einer zweimaligen Mittelung aufgefaßt werden. Die Mittelung über die variablen Dimensionen (T_{hkl}) eines Kristalliten kann in ihrer Beziehung zur konstanten Dimension x (Gleichung (31) des Kristalliten ausgedrückt werden durch einen bei gegebener Gestalt und (hkl) konstanten "statistischen Faktor" c (vergl. Tab. 2, Seite 46). Die Mittelung über variable Dimensionen x_i von N Kristalliten erfolgt dann mit den Faktoren c und α entsprechend der Gleichung (33). Damit ist die gemäß Gleichung (28) röntgenographisch bestimmbare Teilchengröße $\overline{T_{hkl}}$ bis auf die Faktoren c und α gleich dem mit Gleichung (18), Seite 34, beschriebenen Quotienten der Ver-

teilung der Momente 4. Ordnung und der Momente 3. Ordnung einer Lineardimension (hier: Kantenlänge) x_1 .

Die Gleichung (28) entspricht der mit Gleichung (26) in der üblichen Form geschriebenen SCHERRER-Gleichung mit der mittleren Teilchengröße D , wenn $K = 1$ gesetzt wird. Die Annahme $K = 1$ ist stets berechtigt, nur erfordert sie, will man die Unterschiede in den Breiten β_I unterschiedlich indizierter Reflexe und damit in den Zahlenwerten von $\overline{T}_{hkl}$ verstehen, eine Kenntnis der geometrischen Bedeutung der Meßrichtung hkl in bezug auf die Kristallite bekannter und einheitlicher Gestalt und der statistischen Bedeutung des Mittelwertes $\overline{T}_{hkl}$, also eben jener Zahlenwerte von c und α . Die Kenntnis letzterer ist insbesondere dann erforderlich, wenn $\overline{T}_{hkl}$ mit dem Ergebnis einer anderen Methode der Teilchengrößenbestimmung verglichen werden soll.

STOKES und WILSON⁴³⁾ berechnen, ausgehend von Gleichung (28) und indem sie die Dimension D definieren als eine dritte Wurzel aus dem Volumen des Kristalles, über den Vergleich von Gleichung (28) und Gleichung (26) von (hkl) abhängige Beziehungen und Zahlenwerte für den sog. "Formfaktor" K einiger Vielflächner.

Wird also mit gemessenem β_I nach Gleichung (26) unter Verwendung der von STOKES und WILSON angegebenen K -Werte eine mittlere Teilchengröße D bestimmt, dann hat diese die Bedeutung einer $\sqrt[3]{V}$ aus dem Volumen eines Kristalliten, das seinerseits definiert ist als eine Funktion der dritten Potenz einer Kantenlänge des Vielflächners - oder bei Kugeln: des Durchmessers. Die statistische Bedeutung der mittleren Lineardimension D ist gleich der von x_w (vergl. Gleichungen (18) und (33)):

$$\text{da allgemein } V = \alpha_v x^3 \quad \text{ist} \quad D = \sqrt[3]{\alpha_v} x_w.$$

Es gilt ferner:

$$\frac{D}{K} \quad (\text{Gl. 26}) = \overline{T}_{hkl} \quad (\text{Gl. 28}) \quad \text{und für die von STOKES und}$$

$$\text{WILSON angegebenen Faktoren } K \text{ mit } c, \alpha, \text{ und } \alpha_v \quad K = \frac{\sqrt[3]{\alpha_v}}{c \alpha}.$$

Zusammengefaßt heißt das also: durch D ist ein m i t t l e - r e s Teilchen mit dem Volumen $V = D^3$ beschrieben, das die m i t t l e r e K a n t e n l ä n g e x_w aufweist. Entsprechend der Definition von D erhält man immer die Kantenlänge x_w eines Kristalliten bekannter Gestalt, wenn D durch den Faktor $\sqrt[3]{\alpha_v}$ geteilt wird. Mit gleichen Zahlenwerten von D sind Teilchen gleichen V o l u m e n s beschrieben; die zu diesen Werten gehörenden Kantenlängen x_w verhalten sich umgekehrt proportional den der jeweiligen Gestalt entsprechenden Faktoren $\sqrt[3]{\alpha_v}$.

	hkl	α	α_o	α_p	α_v	K nach Stokes und Wilson	$\bar{b}$	$\bar{b}^2$	c	β_I ist umgekehrt proportional
Kubus	100	1	6	1	1	1,0000	1	1	1	Kantenlänge x_w
	110	$\sqrt{2}$	6	$\sqrt{2}$	1	1,0607	1/2	1/3	2/3	2/3 Flächen- diagonale
	111	$\sqrt{3}$	6	$\sqrt{3}$	1	1,1547	1/3	1/6	1/2	1/2 Raum- diagonale
Kugel		1	π	$\pi/4$	$\pi/6$	1,0747	2/3	1/2	3/4	3/4 Durchmesser
Tetraeder	110	1	$\sqrt{3}$	$\sqrt{2}/4$	$1/6\sqrt{2}$	0,9806	1/3	1/6	1/2	1/2 Kantenlänge
	111	$\sqrt{3}/\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}/4$	$1/6\sqrt{2}$	1,2009	0,2722	0,1361	1/2	1/2 Höhe = $\frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{3}}x$

Tabelle 2

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Zahlenwerte der bisher angewendeten Faktoren für einige Werte von (hkl) und würfelförmiger, kugeliger und tetraedrischer Teilchen. Beliebige Faktoren K könnten natürlich mit der Absicht, mit D eine andere mittlere Dimension als eine $\sqrt[3]{V}$ zu erhalten, berechnet werden.

Die vorher angegebenen Bedingungen: Einkristalle gleicher, gleichförmiger und bekannter Gestalt, werden in seltenen Fällen erfüllt

sein; sind sie es, so wird die Größe D dennoch erst dann "Absolutwertcharakter" erhalten, wenn die durch die verschiedenen Korrekturverfahren bedingten Annahmen in bezug auf die zu ermittelnde "wahre" Breite nicht wesentlich ins Gewicht fallen, was z.B. sein kann bei Teilchengrößen $100 \text{ \AA}$.

Der Fehler, mit der die wahre Teilchengröße röntgenographisch zu bestimmen ist, dürfte danach $10 - 20$ bis 50% betragen.

Muß bei fehlender definitiver Kenntnis der Gestalt der Kristallite mit einem "mittleren" K gerechnet werden, dann ist mit D lediglich ein hypothetisches Bild eines Teilchens mittlerer Größe gegeben.

Wird $K = 1$ gesetzt, sei es aus Unkenntnis der Gestalt der Kristallite oder aus Willkür, dann kann $\overline{T_{hkl}}$ (Gleichung (28a)) als ein relatives Maß für eine mittlere Teilchengröße auch nur dann zu Vergleichen röntgenographischer Teilchengrößen untereinander (z.B. gleiche, aber nach unterschiedlichen Verfahren hergestellte Präparate oder Temper-Reihen) herangezogen werden, wenn bei gleich indicierten Reflexen und gleichen Korrekturen auch die Gestalt der zu vergleichenden Kristallite (wenn auch unbekannt) gleich ist. Letztere Bedingung kann zu einer beträchtlichen Unsicherheit auch dieser "Relativwerte" führen und damit bei ihrer Nichtberücksichtigung bei Vergleichen zu Fehlschlüssen verleiten. Das heißt: Es kann eine Änderung der Gestalt eine Änderung (oder eine Gleichbleiben) der Teilchengröße vortäuschen oder das Maß einer Änderung der Teilchengröße verfälschen.

BERTAUT ³⁷⁾ beschreibt die aus den Koeffizienten einer Fourier-Reihe direkt zu bestimmende röntgenographische Teilchengröße $\overline{M}$ (Gleichung (27)) als eine mittlere Lineardimension eines Kristalliten senkrecht zu einem in der Reflexionsebene lie-

genden Flächenelement $d\xi_1 d\xi_2$:

$$\overline{M} = \frac{\int M d\xi_1 d\xi_2}{\int d\xi_1 d\xi_2} . \quad (35)$$

Die Dimensionen M sind identisch mit den Dimensionen (T_{hkl}) der Gleichung (29); sie sind bildlich gesehen die Längen von

$P_p/(\Delta F_p)_v = \sum_v 1$ Säulen mit der konstanten Grundfläche $(\Delta F_p)_v = a^2$. Ihr Mittelwert $\bar{M}$ ist als Summe in der Form

$$\bar{M} = \frac{\sum_v (T_{hkl})_v (\Delta F_p)_v}{\sum_v (\Delta F_p)_v} \quad (36)$$

zu schreiben. Damit ergibt sich, da ja durch $\sum_v (T_{hkl})_v (\Delta F_p)_v$ das Volumen eines Kristalliten mit der Kantenlänge x und mit $\sum_v (\Delta F_p)_v$ die Fläche F_p gegeben ist, die ihrerseits mit der Kantenlänge x durch die Beziehungen

$$V = \alpha_v x^3 \quad \text{und} \quad F_p = \alpha_p x^2$$

verbunden sind, $\bar{M}$ schließlich zu

$$\bar{M} = \frac{\alpha_v x^3}{\alpha_p x^2} = \frac{\alpha_v}{\alpha_p} x. \quad (37)$$

Die in ihrer geometrischen Bedeutung mit der Meßrichtung (hkl) und in ihrer Größe natürlich mit der Gestalt des Kristalliten variierende Dimension $\bar{M}$ ist also mit der Kantenlänge x eines regelmäßig gestalteten Kristalliten verbunden über den Quotienten der Faktoren α_v und α_p .

α_v und α_p sind für vorher festzulegende, beliebige Dimensionen regelmäßig gestalteter Teilchen berechenbar. α_p ist ein Proportionalitätsfaktor, der das Quadrat der gewählten Dimension x (hier stets Kantenlänge) in jene Fläche überführt, deren Konturen durch die Projektion des Teilchens in die Reflexionsebene gebildet werden (vergl. Tabelle 2, Seite 46).

Für $N = \sum n_i$ gleichgestaltiger Einzelteilchen mit unterschiedlichen Kantenlängen x_i ist dann anstelle der Gleichung (37) zu

$$\text{schreiben} \quad \bar{M} = \frac{\alpha_v}{\alpha_p} \frac{\sum n_i x_i^3}{\sum n_i x_i^2}. \quad (38)$$

Andererseits kann Gleichung (36)

mit $(T_{hkl})_v = b_v \alpha x$ und $\Delta F_p = \alpha_p x^2 / \sum_v 1$ in einer der Gleichung (32) bzw. (33) entsprechenden Form geschrieben

werden, wonach jetzt $\bar{M} = \alpha \frac{\sum_{i=1}^n b_i x_i^3}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = \bar{B} \alpha x$

bzw. wenn auch x variabel ist

$$\bar{M} = \bar{B} \alpha \frac{\sum n_i x_i^3}{\sum n_i x_i^2} = \bar{B} \alpha x_{V0} \quad (39)$$

gilt. Das heißt, daß die röntgenographische Teilchengröße $\bar{M}$ dieselbe statistische Bedeutung hat wie das mit Gleichung (15), Seite 32, definierte Oberflächenmittel x_{V0} . $\bar{B}$ ist ein für eine gegebene Gestalt und hkl konstanter "statistischer" Faktor. (Tabelle 2).

Immer unter der Voraussetzung natürlich, daß die Ergebnisse $\bar{M}$ und $\overline{T_{hkl}}$ vom selben Reflex (hkl) abgeleitet worden sind, zeigt der Vergleich der Gleichungen (38) bzw. (39) mit der Gleichung (33) - eingedenk der Gleichung (1), Seite 9, daß $\bar{M} < \overline{T_{hkl}}$ sein muß. Die quantitative Beziehung zwischen den beiden Größen ist

$$\text{nun ohne Weiteres durch } \overline{T_{hkl}} = \frac{\overline{M^2}}{\bar{M}} = \bar{M} + \frac{\sigma^2}{\bar{M}} \quad (40)$$

gegeben, wobei bekanntlich

$$\sigma^2 = \overline{M^2} - \bar{M}^2 \quad \text{und} \quad \overline{M^2} = \frac{\int M^2 d\xi_1 d\xi_2}{\int d\xi_1 d\xi_2}$$

ist (vergl. BERTAUT 37)).

$\overline{T_{hkl}}$ wird gleich sein der Größe $\bar{M}$, wenn alle Dimensionen $(T_{hkl})_v$ gleich groß sind (d.h.: $(T_{hkl})_v = \bar{M}$ und $\sigma = 0$), wenn also die Kantenlängen x der Kristallite, als auch die an v Stellen gemessenen Dimensionen eines einzelnen Kristalliten konstant sind ($\bar{B} = c = 1$).

Der Aussagewert der Größe $\bar{M}$ ist begrenzt durch eine Reihe experimenteller und methodischer Unsicherheiten (52, 53, 56). Darüber hinaus wird aber ihr Wert durch die Beschaffenheit des zu untersuchenden Materials bestimmt, das heißt davon, wie weit es gelingt einen etwaigen Gitterverzerrungseinfluß vom Teilchengrös-

seneffekt abzutrennen, welcher Art die Verteilung der Teilchengrößen ist und von der Gestalt der Kristallite sowie der Kenntnis davon.

Die Dimension $\bar{M}$ kann (wie $\overline{T_{hkl}}$) grundsätzlich nur ein relatives Maß für eine mittlere Teilchengröße sein, denn ohne die Gestalt des Kristalliten zu kennen, ist eine konkrete Vorstellung über welche Dimensionen gemittelt wurde und mit welchem Ergebnis (d.h.: welcher Bruchteil $\bar{v}$ der wahren Dimension mit $\bar{M}$ gegeben ist) nicht möglich.

Was den Vergleich eines solchen Relativwertes mit anderen Relativwerten einer Untersuchungsreihe anlangt, so gilt in gleicher Weise das für $\overline{T_{hkl}}$ Gesagte: Das Vergleichsergebnis wird nur dann sicher sein, wenn die Gestalt der Kristallite der einzelnen Proben gleich ist (vergl. Seite 47).

Nur in den Fällen, in denen die Gestalt der Kristallite von vornherein bekannt, und auch nur dann, wenn sie regelmäßig und einheitlich ist, kann $\bar{M}$ mit Hilfe eines Faktors $\bar{v}$ (Tabelle 2, Seite 46) in einen nun noch in Abhängigkeit vom "experimentellen Fehler" angenäherten "Absolutwert" oder durch $\alpha \bar{v}$ in einen zur Beschreibung der wahren Größe eines mittleren Teilchens geeigneten Parameter überführt werden, so wie $\overline{T_{hkl}}$ durch den Faktor K in D oder durch αc in x_w überführt worden war.

Analog der Definition von D könnte eine Größe B definiert als $B = \sqrt[3]{V}$ für die dann (wiederum analog D) gelten müßte:

$B/K' = \bar{M}$, wobei K' als $K' = \frac{\sqrt[3]{\alpha v}}{\alpha \bar{v}}$ zu berechnen wäre. Würde

der Faktor K' in die Bertautsche Beziehung eingeführt werden entsprechend dem Formfaktor K der Scherrer-Gleichung, dann wäre das Teilchengrößenergebnis wie dort als eine Dritte Wurzel aus dem Volumen eines Kristalliten aufzufassen. Das heißt, daß mit gleichen Werten für B nun wiederum Teilchen gleichen Volumens beschrieben sind.

Ist die Gestalt der Kristallite unregelmäßig und nicht einheitlich, dann wird $\bar{M}$ nur ein sehr fehlerhaftes Maß für den wahren Durchschnitt der Teilchengrößen sein und zwar in Abhängigkeit von der Streuung der Gestalten um eine mittlere, hypothetische Form. Der Fall, daß es sich um nadel- oder plättchenförmige Kristallite handelt, ist dabei besonders zu berücksichtigen.

2. 3.2 Zum Vergleich der röntgenographischen Teilchengrößen D und $\bar{M}$ mit der mikroskopisch bestimmten Teilchengröße $\bar{x}$ und mit der aus der spezifischen Oberfläche O_{BET} berechneten Teilchengröße x_{BET}

Die nach den angegebenen Methoden bestimmten Teilchengrößen $\bar{x}$, x_{BET} , $\bar{M}$ und D sind Mittelwerte jeweilig zu definierender Liniendimensionen x von Teilchen (Kristalliten) bestimmter Gestalt; sie sind arithmetische Mittel der Verteilung unterschiedlicher Momentenordnung von x .

Die Bedingungen für eine Vergleichbarkeit untereinander sind die Gleichheit der geometrischen Bedeutung der einzelnen Dimensionen und die Gleichheit ihrer statistischen Bedeutung.

Die Gleichheit der geometrischen Bedeutung (z.B. x gleich Kantenlänge) kann in manchen Fällen durch geschickte Wahl von vornherein gegeben sein oder sie kann mit Hilfe der "Gestaltsfaktoren" hergestellt werden. Exakte Angaben darüber und Vergleiche sind nur dann möglich, wenn die Gestalt der Kristallite regelmäßig und einheitlich ist; sie (und entsprechend die Vergleichsergebnisse) werden "unsicher" bei unregelmäßigen und stark voneinander abweichenden Gestalten.

Ist x_R eine bestimmte Dimension des mit dem röntgenographisch gemessenen D (Gleichung (26) bzw. $\bar{T}_{hkl}$ (Gleichung (28a)) beschriebenen Teilchens mittlerer Größe und ist x_{RS} eine bestimmte Dimension jenes Teilchens, das durch das röntgenographische "Säulenlängenmittel" $\bar{M}$ (Gleichung (27)) angegeben wurde, dann gilt für in ihrer geometrischen Bedeutung gleiche Dimensionen

$$\bar{x} \text{ nach Gleichung (1)} \quad \bar{x} < x_{RS} = x_{BET} < x_R .$$

x_R mit der geometrischen Bedeutung einer Kantenlänge ergibt sich nach $x_R = \sqrt{\frac{D}{\alpha_v}}$ *) oder mit $1/c\alpha$ aus $\bar{T}_{hkl}$ (vergleiche Seite 44); eine Kantenlänge x_{RS} erhält man

*) D berechnet nach Gleichung (26) mit der bekannten Gestalt der Kristallite entsprechendem K -Faktor nach STOKES und WILSON (vergl. Seite 45).

aus $\bar{M}$ nach $x_{RS} = \frac{\alpha_p}{\alpha_v} \bar{M}$ oder mit $1/\bar{v}$ (vergl. Seite 49).

x_R und x_{RS} sind in jedem Falle Parameter von Kohärenzbereichen. $\bar{x}$ ist die Größe eines mittleren, sichtbaren Teilchens, wohingegen x_{BET} ein Teilchen hypothetischer Größe und hypothetischer Gestalt beschreibt (vergl. Seite 39).

Mit der nach Gleichung (33) und Gleichung (38) bestimmten statistischen Bedeutung von D und $\bar{M}$ sowie von x_{BET} (Gleichung (25) ist also zu vergleichen

$$x_R = \frac{D}{\sqrt{\alpha_v}} \quad \text{mit dem mikroskopisch-rechnerisch ermittelten (Gleichung (18))} \quad x_W = \frac{\sum n_1 x_1^4}{\sum n_1 x_1^3}$$

$$x_{RS} = \bar{M} \frac{\alpha_p}{\alpha_v} \quad \text{mit dem mikroskopisch-rechnerisch ermittelten (Gleichung (15))} \quad x_{v0} = \frac{\sum n_1 x_1^3}{\sum n_1 x_1^2}$$

oder mit dem aus der spezifischen Oberfläche O_{BET} berechneten (Gleichung (25))

$$x_{BET} = x_{v0} \quad .$$

Die Ergebnisse werden dann übereinstimmen (bis auf einen, für jede Methode spezifischen, experimentellen Fehler), wenn systematische Fehler hinsichtlich der Definition des Begriffes "Teilchengröße" und des "Auflösungsvermögens" der Methode ausgeschlossen sind, das heißt Übereinstimmung herrscht in dem, was die einzelne Methode unter "Teilchen" zu verstehen hat und wenn der Größenbereich der vorgegebenen Teilchen durch die Meßmethode erfaßbar ist. Besteht das zu untersuchende Pulver aus Körnern, die aus unterschiedlich orientierten Kohärenzbereichen zusammen-

gesetzt sind, dann wird die röntgenographische Methode eine kleinere, als die augenscheinliche Teilchengröße "vortäuschen".

3. Darstellung von MgO-Rauchen

MgO-Rauche können in einfacher Weise durch Verbrennen von Mg-Band an der Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre dargestellt werden.

Da es sich zeigt, daß die Teilchengrößen eines mit Luft unter Atmosphärendruck hergestellten MgO (vergl. Präparate S_1 , S_2 , S_3 und S_4) den für eine genauere röntgenographische Untersuchung geeigneten Wert überschreiten, wurden Darstellungsversuche durchgeführt in der Absicht, durch Änderung der Reaktionsbedingungen eine Änderung der mittleren Teilchengröße bzw. der Verteilung der Teilchengrößen in der gewünschten Richtung zu erzielen. Ein geeigneter Weg ergab sich durch Verminderung des Gasdruckes im Verbrennungsraum (vergl. Präparate S_5 bis S_8).

Zur Verbrennung wurde handelsübliches Magnesiumband^{*)} verwendet. Die Verbrennungen unter vermindertem Druck wurden in einem geschlossenen Rohr mit einem Gemisch von Sauerstoff-Argon im Verhältnis 4:1 durchgeführt. Die Gase wurden sorgfältig über P_2O_5 /KOH getrocknet. Die Zündung erfolgte durch Herstellung eines Lichtbogens zwischen zwei Mg-Bändern.

Bei Verwendung von reinem O_2 ohne Zusatz eines Inertgases verläuft die Verbrennung sowohl bei strömenden Gas als auch im geschlossenen Rohr sehr lebhaft unter Bildung von Kristalliten, die vielfach statt der streng kubischen eine kugelige Form zeigen (vergl. Bild 19, Seite 81).

Herstellung der Präparate S_1 , S_2 , S_3 und S_4

Dazu wurde das im Bild 3 skizzierte Verbrennungsrohr verwendet. Zwei seitlich und sich gegenüberliegende, an das Messingrohr angebrachte Rohransätze sind mit Gummikappen dicht verschlossen. Schmale Einschnitte in den Kappen erlauben das Einbringen zweier

^{*)} MERCK, 3 mm breit.

Mg-Bänder in den Verbrennungsraum, ohne daß ein Teil des MgO-Rauches entweichen kann. Während ein kurzes Mg-Band nur zur Zündung dient, kann das andere Band in dem Maße nachgeschoben werden, wie es im Innern des Rohres abbrennt. Die zur Verbrennung erforderliche trockene Luft wird mittels einer Pumpe angesaugt.

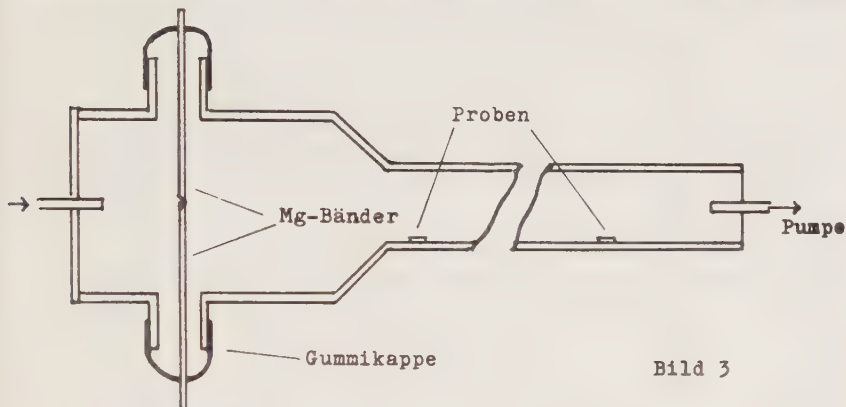


Bild 3

Der MgO-Rauch schlägt sich schnell an den Rohrwänden nieder und ist so quantitativ erhalten.

Die MgO-Rauch-Präparate (jeweils etwa 3 g) sollten aufgrund gleicher Herstellungsbedingungen gleiche Teilchengrößenverteilungen (spezifische Oberflächen) aufweisen.

Herstellung des Präparates S₅

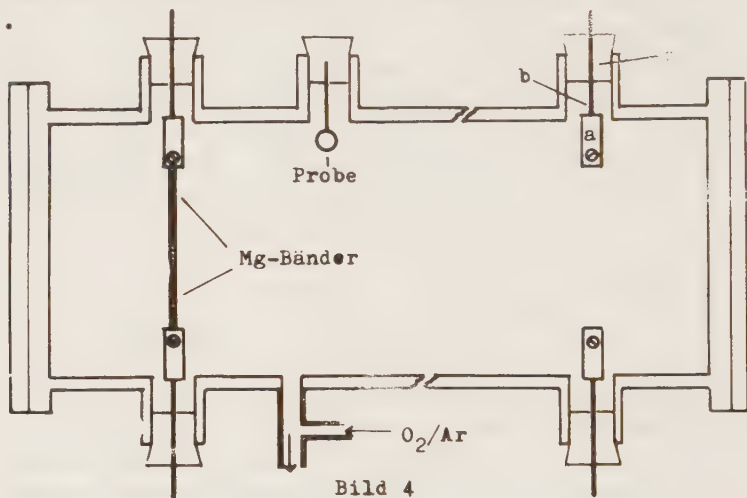
In einem geschlossenen Gefäß (Dreihalerundkolben) wurde ein Mg-Band in einer trockenen Atmosphäre von 50 mm O₂-Druck verbrannt.

Der Versuch sollte zeigen, ob auf diese Weise eine Verschiebung der Teilchengrößen nach niederen Werten hin möglich ist.

Herstellung des Präparates S₆

Die Verbrennung wurde in einem vollständig geschlossenen, eva-

kuierbaren Stahlrohr (etwa 55 cm lang und 7 cm Durchmesser) durchgeführt, das mit 18 seitlichen und sich paarweise gegenüberliegenden Öffnungen, die mit Gummistopfen verschlossen sind, versehen ist. Das Mg-Band wird mittels kleiner Schraubklammern (a), die jeweils an einen, durch die Gummistopfen (c) hindurchgeführten dicken Kupferdraht (b) angelötet sind, gehalten (Bild 4).



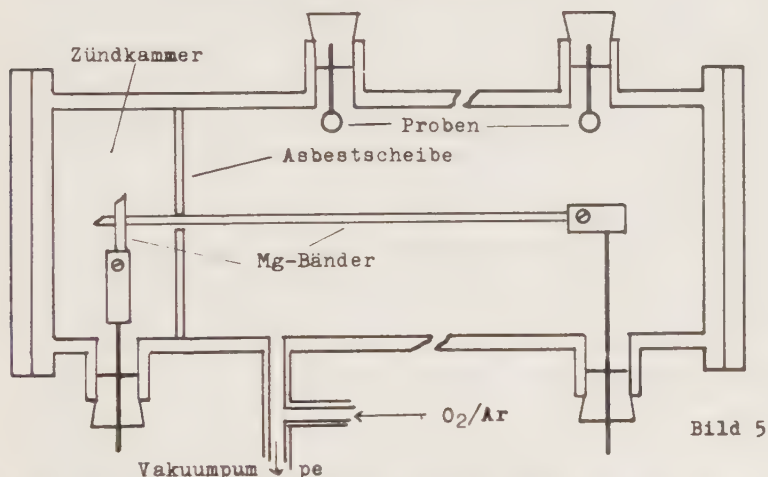
Das evakuierte Rohr wurde dann mit einem getrockneten Sauerstoff-Argon-Gemisch (Verhältnis 4:1) bis zu einem Druck von 180 mm gefüllt. Durch Stromzufuhr von außen wurden jeweils zwei sich gegenüberliegende Bänder von je 5 cm Länge gezündet. Nach jeder Zündung wurde das Restgas abgepumpt.

Auf diese Weise konnte durch wiederholte Einzelverbrennungen kurzer Bänder ein reinweißes MgO mit einer geringeren mittleren Teilchengröße (entsprechend einer größeren spezifischen Oberfläche) hergestellt werden. Geringe Mengen von im Lichtbogen verdampftem Magnesium schlagen sich am Boden des Rohres als grauer Belag nieder, der leicht vom MgO zu trennen ist.

Herstellung der Präparate S₇ und S₈

Bei der rontgenographischen Untersuchung des Präparates S₆ traten

Besonderheiten auf (wie Unsymmetrie der Intensitätsverteilung), deren Grund u.a. im Präparat vermutet wurde (TOLKSDORF, vergl. auch ⁶⁾). Aus diesem Grunde und um grundsätzlich zu prüfen ob es möglich ist, sollte ein Präparat hergestellt werden, das in seiner Größenverteilung (speziell dem Volumenmittel) zwischen der Gruppe der Präparate S_1 bis S_4 und dem Präparat S_6 liegt. Da es sich in Vorversuchen gezeigt hatte, daß die Kristallite eines MgO-Rauches, der unmittelbar im Lichtbogen gebildet wird, beträchtlich kleiner sind als jene, die beim weiteren Abbrennen eines genügend langen Mg-Bandes in der vorgegebenen Atmosphäre entstehen, wurde das Rohr in Zünd- und Abbrennkammer unterteilt. Die Trennung erfolgte mittels einer Asbestscheibe (vergl. Bild 5). Das zu verbrennende Band ragt durch ein Loch in dieser Scheibe, das gerade groß genug war, das Abbrennen des Bandes nicht zu unterbrechen, etwa 2 cm lang in die Zündkammer und wird dort mit einem etwa 1 cm langen Bandstück gezündet.



Das im Lichtbogen gebildete MgO schlägt sich unmittelbar in der Zündkammer nieder und hat so - wenn überhaupt - nur eine geringe Möglichkeit zur Mischung mit dem übrigen Rauch.

Die Präparate S_7 und S_8 wurden durch wiederholte Verbrennungen von 20 cm langen Bändern in einer Sauerstoff-Argon-Atmosphäre (4:1) bei 180 mm Druck erhalten.

Die Größen der Teilchen des Rauches, der in der Zündkammer abge-

lagert ist, entsprechen denen des Präparates S_6 . Im Vergleich dazu ist die mittlere Teilchengröße des in der Brennkammer abgelagerten Rauches, der als Präparat S_7 und S_8 bezeichnet wird, etwa doppelt so groß, jedoch kleiner als die der Präparate S_1 bis S_4 . Die Differenzen liegen außerhalb der Fehlerbreite der Bestimmungsmethoden.

4. Angaben zur Bestimmung der Teilchengrößen der MgO-Rauche

nach der mikroskopischen Methode:

In der Literatur finden sich zahlreiche, zum Teil komplizierte Verfahren der Probenahme und gleichzeitigen Präparation pulverförmiger Materialien. Die Anwendung solcher Verfahren, deren wesentlichster Zweck die Auflockerung bzw. Trennung zu Aggregatbildung neigender Pulver ist, erwies sich im vorliegenden Fall als überflüssig. Es genügte vielmehr, die für die Elektronenmikroskopie üblichen Objektträger (Kupfernetzchen mit Kohlehäutchen) im Entstehungsraum des MgO-Rauches an geeigneter Stelle anzubringen (vergl. Bild 3, 4 und 5). Durch dieses "Berauchen" konnten Untersuchungspräparate mit gleichmäßiger Belegungsichte erhalten werden.

In der Diplomarbeit des Verfassers wurde ein anderes Verfahren dem eben beschriebenen gegenübergestellt und diskutiert (S. 4 ff.). Dabei wurde MgO in absolutem Methanol suspendiert und mittels Kapillaren aus verschiedenen Tiefen gleichzeitig Proben entnommen. Eine Sedimentation konnte während der Zeit der Probenentnahme nicht stattfinden. Die Kapillaren wurden schließlich einzeln auf je einen Objektträger entleert. Die suspendierten Teilchen sedimentieren auf den Trägerfilm; das Lösungsmittel verdampft. Die so hergestellten Präparate waren zwar noch gut auswertbar, jedoch wurde aufgrund der statistischen Auswertungsergebnisse dem "Berauchen" der Vorzug gegeben (vergl. Seite 84). Von einzelnen, "zufälligen" Gebieten des berauchten Objektträgers wurden dann Mikrophotographien hergestellt und diese "Einzelproben" (Teilmengen) wiederum zu einer als repräsentativ angenommenen Probe zusammengefaßt.

Die Mikrophotographie und Projektion wurden mit folgenden Geräten und den angegebenen Bedingungen durchgeführt:

SIEMENS-ELMISKOP I	Vergrößerung	7300 : 1
		17300 : 1
	Fehler	$\pm 5 \%$
	Bichtung mit Lochfolie.	

PERUTZ-KONTRAST-Platten

LEITZ-Diaskop

zur Projektion an eine Bildwand,
10-fach linear nachvergrößert.

Gemessen wurden die Kantenlängen der MgO-Kristallite mittels transparenter Meßschablonen, wie sie auf den Seiten 17 ff. beschrieben sind (vergl. Bild 2, Seite 22). Die Teilstrichabstände entsprechen bei vorgegebener Vergrößerung Intervallbreiten von $\Delta x = 150 \text{ \AA}$, $250 \text{ \AA}$ oder $300 \text{ \AA}$. Teilchen mit einer an der Intervallgrenze liegenden Größe wurden stets der niedrigeren Klasse zugeordnet.

durch Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode:

Die Messung der spezifischen Oberfläche wurde mit der von ORTH ²⁷⁾ und H. ROßWURM ^{*)} ausführlich beschriebenen Apparatur durch Adsorption von N_2 durchgeführt.

Für den Flächenbedarf des N_2 -Moleküls wurde der Wert $16,2 \text{ \AA}^2$, mit dem heute anerkannt gerechnet werden kann, angenommen. Für die Dichte des MgO wurde stets der Wert 3,6 (röntgenographische Dichte) gesetzt.

Die Berechnung einer mittleren Teilchengröße x_{BET} erfolgte aus gemessener O_{BET} nach Gleichung (25), Seite 39.

*) Diplomarbeit, Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Frankfurt a.M. (1959)

Für die Herstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen danke ich Herrn Dr. Friedrich Granzer.
Herrn Diplom-Chemiker Heinz Roßwurm danke ich für die Messung der BET-Oberflächen.

5. Die Ergebnisse der Oberflächenmessung und der mikroskopischen Untersuchung der Teilchengrößen der MgO-Rauche

Von den in Teil 3 angegebenen, unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellten MgO-Präparaten wurden, wie beschrieben, die Häufigkeitsverteilungen der Teilchengrößen und die spezifischen Oberflächen bestimmt.

Die Ergebnisse der Messung der spezifischen Oberfläche zeigen, daß es, wie beabsichtigt, mit Hilfe der beschriebenen Änderung der Verbrennungsbedingungen gelingt, die mittlere Größe der Einzelteilchen eines MgO-Rauches in Richtung niedrigerer Werte, entsprechend zu größeren spezifischen Oberflächen hin zu verschieben (vergl. Tab. 6, Seite 69); sie bestätigen gleichzeitig die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Häufigkeitsverteilungen der Teilchengrößen dieser Präparate.

Die Tabelle 4 (Seite 66) gibt eine Übersicht über die untersuchten Präparate, über die angewendeten Meßbedingungen und über die Zahl der mikroskopisch vermessenen Einzelteilchen.

Das Gesamtergebnis ist in Tabelle 6 (Seite 69) zusammengestellt. Die Tabellen 5 und 5a geben als Beispiel für alle untersuchten Präparate die gemessene Verteilung der Häufigkeiten n_1 der Teilchengrößen x_1 (Kantenlänge) und das Schema, nach dem solche Meßwerte geordnet und ausgewertet werden, für das Präparat S_7 wieder.

Im Bild 11 ist das Ergebnis der Vermessung des Präparates S_7 graphisch dargestellt.

Der Befund - links-schiefe, also unsymmetrische Verteilung der Häufigkeiten - legt es, aus Gründen, die auf Seite 26 ff. ausgeführt worden sind, nahe zu untersuchen, ob sich eine solcherart gemessene Verteilung in genügender Näherung durch die log-normale Verteilungsfunktion darstellen läßt.

Wie auf Seite 29 angegeben wurde der Vergleich unter Verwendung eines Wahrscheinlichkeitsnetzes durchgeführt (Bild 10, Seite 74). Die durch die empirischen Summenhäufigkeiten H_1 gelegte Ausgleichsgerade erscheint gerechtfertigt, zumal da alle "Meßpunkte" - bis auf den ersten, worauf in der Diskussion noch einge-

gangen werden wird - innerhalb eines mit der durchschnittlichen Zahl $N = 840$ (vergl. Tab. 4, S. 66) berechneten Fehlerstreifens (Gleichung (7), Seite 27) liegen.

Unter der Annahme also, daß sich die empirische Summenhäufigkeitslinie durch eine Gerade ersetzen läßt, die ja der Darstellung der mathematischen log-normalen Verteilungsfunktion im Wahrscheinlichkeitsnetz entspricht, wurden die in Tabelle 6 angegebenen Werte entweder dem Wahrscheinlichkeitspapier direkt entnommen (Median x_g und Standardstreuung G_g) oder nach den in 2.1.4 für die log-normale Verteilungsfunktion geltenden, angegebenen Beziehungen berechnet (Gleichungen (4a), (15a), (18a).

Die Untersuchung der Präparate S_1 bis S_6 und S_8 ergaben den gleichen Befund hinsichtlich des Verlaufs der Häufigkeitsverteilungskurve, sodaß auch dort in gleicher Weise verfahren werden konnte (vergl. Bild 6 - 9, 13, 15, S. 70 ff. und Tab. 6).

Die Abweichungen des durch die Ausgleichsgerade bestimmten Ersatzkollektivs vom empirischen Kollektiv wurden so bestimmt, daß wie üblich jeweils die 90%- bzw. 95%-Bereiche miteinander verglichen wurden.

Dazu werden die zu den Grenzwerten g_5 und g_{95} bzw. $g_{2,5}$ und $g_{97,5}$ gehörenden Abszissenwerte dem Wahrscheinlichkeitsnetz entnommen und durch lineare Interpolation aus der Tabelle der gemessenen Häufigkeiten die Zahl der Teilchen bestimmt, die in den durch die Grenzwerte g gegebenen Bereich fallen; letztere werden dann mit 90% bzw. 95% aller gemessenen Teilchen N der Probe verglichen.

Die somit erhaltenen Werte sind in der Tabelle 3 (Seite 63) zusammengestellt. In dieser Tabelle sind außerdem die 68,3%-Bereiche und die entsprechenden Abweichungen aufgeführt.

Die Spannen g_{50}/g_{16} bzw. g_{84}/g_{50} entsprechen der Standardstreuung G_g .

Die Spannen $g_{50}/g_{2,5}$ bzw. $g_{97,5}/g_{50}$ entsprechen angenähert $2 G_g$.

Die in Klammern gesetzten Werte der "%-Abweichung" sind berechnet mit H_1 -Werten (Summenhäufigkeit des ersten Intervalls) unter der Annahme, daß das gesamte, bei der Größe Null beginnende erste Intervall von Teilchen erfüllt wird.

In Wirklichkeit kann aber angenommen werden, daß die kleinsten

Teilchen der MgO-Rauche kaum kleiner sind als 50 Å, das erste Intervall also nur von Δx bis zu 50 Å hinunter beansprucht wird. Folglich kann bei der linearen Interpolation aus der Tabelle der Häufigkeiten mit einer von den anderen Intervallen abweichenden Größe, nämlich $(\Delta x - 50)$ Å gerechnet werden.

	S_1		S_6	S_7		S_8
	sed.	ber.		a	b	
$\bar{x}_{2,5}$	121	73	69	130	133	106
$\bar{x}_5$	154	94	85	162	163	130
$\bar{x}_{16}$	250	156	126	243	247	200
$\bar{x}_{50}$	520	343	237	452	472	387
$\bar{x}_{84}$	1125	760	446	840	900	748
$\bar{x}_{95}$	1810	1265	660	1255	1350	1145
$\bar{x}_{97,5}$	2320	1625	805	1525	1660	1415
95%-	5305	1776	6259	6075	7437	4785
90%-	4915	1666	5766	5730	7027	4473
68%-	3374	1197	4301	4305	5290	3152
Bereich						
95%	5667	1817	6557	6382	7739	5025
90%	5369	1721	6212	6046	7331	4760
68%	4074	1307	4714	4588	5564	3612
von N Teilchen						
Abweichung vom						
95%-	6,4 (10,3)	2,3 (8,9)	4,6 (13,1)	4,7 (5,4)	3,9 (4,7)	4,8 (7,1)
90%-	8,5 (11,9)	3,2 (10,0)	7,2 (14,5)	5,3	4,2	6,0 (7,2)
68%-	17,2 (18,8)	8,5 (14,7)	8,8 (12,9)	6,2	5,0	12,5
Bereich in Prozenten						

Tabelle 3

Die Beträge der angegebenen Abweichungen sind wesentlich auf die offensichtlich nur fehlerhaft zu bestimmenden Häufigkeiten des ersten Intervalls zurückzuführen.

An den Abweichungen gemessen, kann man den Ersatz der empirischen Verteilungen durch log-normale Verteilungen durchaus gelten lassen.

Der Standardfehler der Mittelwerte (Gleichung (6) liegt bei den Proben von S_1, S_3, S_4, S_6, S_7 und S_8 - teilweise weit - unterhalb 1 %, bei den Proben von S_2 und S_5 bei etwa 2 %.

Die Breite des Fehlerstreifens (Gleichung (7) entspricht einer Unsicherheit der Teilchengrößen der einzelnen Proben zwischen 2,5 % und 4,5 %.

Die absolute Genauigkeit, mit der die mittlere Teilchengröße x_g bzw. $\bar{x}$ der einzelnen Präparate zu bestimmen ist, kann mit $\pm 5\%$ angenommen werden. Der gleiche Fehler gilt für σ_g . Demgegenüber wird der Fehler der aus x_g und σ_g berechneten Werte x_{V0} und x_w vergrößert sein, jedoch dürfte er, gegeben durch einen Bereich, innerhalb dessen eine Änderung der Lage der Ausgleichsgeraden vertretbar ist, 10 % kaum überschreiten.

Die Ergebnisse der Oberflächenmessung O_{BET} sind den aus x_g und σ_g berechneten spezifischen Oberflächen O_{EM} gegenübergestellt in Tabelle 6, Spalten 9 und 10 (Seite 69), aufgeführt. Die mit Gleichung (25) aus O_{BET} berechneten Werte x_{BET} (Tabelle 6, Spalte 11) sind zu vergleichen mit x_{V0} (Tabelle 6, Spalte 4). Ihre Übereinstimmung ist, wenn man den prinzipiellen Unterschied der beiden Meßmethoden in Betracht zieht, befriedigend, zumal da mit ideal "glatten" Oberflächen der Einzelteilchen sicherlich nicht zu rechnen ist und umgekehrt durch Agglomeratebildung oder Verwachsungen ein geringer "Oberflächenschwund" eintreten kann (vergl. dazu Bild 16, Seite 80).

Die nach der BET-Methode gemessenen "absoluten" Werte der spezifischen Oberfläche dürften um 10, maximal 15 - 20 % unsicher sein. Die Oberflächen O_{BET} als "Relativwerte" haben einen Fehler von etwa 1 - 2 %. Die gleichen Fehler sind der Teilchengröße x_{BET} zuzuordnen.

Unter diesen Gesichtspunkten, das heißt unter Berücksichtigung

dieser Unsicherheit der Ergebnisse sind dann die Quotienten $\frac{O_{BET}}{O_{EM}}$ = Rauigkeitsfaktor (Tabelle 6, Spalte 12) zu beurteilen (vergl.: Diskussion, Seite 87).

Die Ergebnisse der röntgenographischen Teilchengrößenuntersuchung der Präparate S_6 und S_7 wurden der Arbeit von TOLKSDORF⁶⁾ entnommen; sie sind in der Tabelle 6 (Spalten 7 und 8) zitiert.^{*)} Röntgenographische Teilchengrößen wurden erhalten durch Integralbreitenmessungen (D-Werte) und durch Reflexformanalyse ($\bar{M}$ -Werte), jedoch mußten die von TOLKSDORF aufgrund einer irrtümlichen Annahme bei der Verwendung der Beevers-Lipson-Streifen über die Werte der Ordnungszahlen n der Koeffizienten $F_r(n)$ berechneten mittleren Teilchengrößen $\bar{M}$ mit dem Faktor 0,5 korrigiert werden. Die aus Halbwertsbreitenmessungen resultierenden Ergebnisse wurden nicht zu Vergleichen herangezogen.

Auf den systematischen Unterschied der mittleren Teilchengrößen D und $\bar{M}$, der sich deutlich in den korrigierten Zahlenwerten ausdrückt, wurde in Kapitel 2.3 (vergl. insb. Seite 51) eingegangen. Aufgrund unterschiedlicher röntgenographischer Korrekturverfahren streuen die D -Werte bis zu etwa 10 %; die Streuung der $\bar{M}$ -Werte ist bedingt durch unterschiedliche Meß- bzw. Rechenbedingungen (Schrittbreiten).

Neuere Auswertungen^{**)} der Fourier-Koeffizienten des (200)-Reflexes des Präparates S_7 ergaben eine mittlere Teilchengröße $\bar{M} = 680 \text{ \AA}$, die jedoch nicht streng gleich ist dem von TOLKSDORF angegebenen und dann korrigierten Wert von $1150 \text{ \AA} \cdot 1/2$, so daß mit einer Unsicherheit dieses Ergebnisses von etwa 20 % zu rechnen ist.

Die Abweichungen der Werte D und $\bar{M}$ bzw. x_R und x_{RS} von den den "Absolutwerten" sicher nahekommenden Vergleichswerten x_W und x_{V0} betragen etwa 50 % (vergl. dazu die Diskussion, Seite 89 ff.).

Eigene röntgenographische Vermessungen der Präparate S_1 bis S_4 ergaben, bedingt durch die nur sehr geringe Verbreiterung, äußerst unsichere, zum Teil stark streuende Ergebnisse (D zwischen $1400 \text{ \AA}$ und $2000 \text{ \AA}$), jedoch mit dem informativen Wert, daß eben diese Präparate für eine exaktere röntgenographische Untersuchung ungeeignet sind.

^{*)} D und $\bar{M}$ bei TOLKSDORF als Δ und S aufgeführt

^{**)} im Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt

Präparat	Präparation	Elektronen- optische Ver- größerung	Intervall- breite x in (μ)	Zahl der aus- gewerteten Mikrophotogr.	Gesamtzahl der gemesse- nen Teilchen	Durchschnitt- liche Zahl d. Teilchen pro Mikrophotogr.
S ₁	beraucht	7300 : 1	300	3	1913	638
	sedim.	7300 : 1	300	6	5965	994
S ₂	beraucht	7300 : 1	300	3	1490	497
S ₃	sedim.	7300 : 1	250	5	7453	1491
S ₄	beraucht	7300 : 1	250	3	5654	1884
S ₅	beraucht	17300 : 1	300	3	1210	403
S ₆	beraucht	17300 : 1	150	4	6902	1726
1 - 8 S ₇	beraucht	17300 : 1	150	8	6718	840
	beraucht	17300 : 1	150	11	8146	740
S ₈	beraucht	17300 : 1	150	6	5289	880

Größenklasse Intervallmitte	MgO-Präparat S ₇								n _i der Teilmen- gen i = 8	relative Häufig- keiten h _i	relative Summen- häufigkeiten H _i
	Häufigkeiten n _i der Teilmengen										
	1	2	3	4	5	6	7	8			
1 75	50	198	134	247		12	5	7	653	9,7114	9,7114
2 225	99	339	142	413	3	27	11	85	1119	16,6418	26,3532
3 375	166	412	195	621	16	71	17	145	1643	24,4348	50,7880
4 525	136	273	176	273	29	50	33	109	1079	16,0469	66,8349
5 675	107	161	132	119	75	95	50	56	795	11,8233	78,6582
6 825	51	66	76	44	82	128	47	46	560	8,0309	86,6891
7 975	41	33	66	22	49	68	71	28	378	5,6216	92,3107
8 1125	21	19	34	8	21	40	48	15	206	3,0636	95,3743
9 1275	12	6	11	3	25	14	26	11	108	1,6061	96,9804
10 1425	4	6	5	2	20	8	16	8	69	1,0261	98,0065
11 1575	2	3	2	3	11	9	8	4	42	0,6246	98,6311
12 1725			1	1	7		6	7	22	0,3271	98,9582
13 1875			1		3		8	4	16	0,2379	99,1961
14 2025				1	1	1	4	4	11	0,1635	99,3596
15 2175					3		5	1	9	0,1338	99,4934
16 2325						1	8	1	10	0,1487	99,6421
17 2475			2				2		4	0,0595	99,7016
18 2625		1		1				1	3	0,0446	99,7462
19 2775							3	1	4	0,0595	99,8057
20 2925							2		2	0,0297	99,8354
21 3075			1				1		2	0,0297	99,8651
22 3225							1	1	2	0,0297	99,8948
23 3375							1		1	0,0148	99,9096
24 3525		1					1		2	0,0297	99,9393
25 3675											
26 3825							1		1	0,0148	99,9541
27 3975											
28 4125		1							1	0,0148	99,9689
28 <			1				1		2	0,0297	99,9986
669 1519 978 1759 345 524 376 534									6724	99,9986	

Tabelle 5

Größenklasse	Intervallmitte	MgO S ₇			n _i der Teilmen- gen 9 - 11		h _i der Teilmen- gen 9 - 11		n _i der Teilmen- gen 1 - 11		h _i der Teilmen- gen 1 - 11		relative Summen- häufigkeiten H _i
		n _i der Teilmen- gen											
		9	10	11									
1	75	10	22	15	47	3,3052	700	8,5932					8,5932
2	225	56	56	58	170	11,9549	1289	15,8237					24,4169
3	375	102	60	88	250	17,5808	1893	23,2384					47,6553
4	525	56	37	88	181	12,7285	1260	15,4677					63,1230
5	675	71	39	76	186	13,0801	981	12,0427					75,1657
6	825	69	54	38	161	11,3220	701	8,6045					83,7712
7	975	55	60	45	160	11,2517	538	6,6045					90,3757
8	1125	23	39	34	96	6,7510	302	3,7073					94,0830
9	1275	18	22	27	67	4,7116	175	2,1483					96,2313
10	1425	4	17	23	44	3,0942	113	1,3872					97,6185
11	1575	4	8	9	21	1,4767	63	0,7734					98,3919
12	1725	1	6	4	11	0,7735	33	0,4051					98,7970
13	1875	2	2	4	8	0,5625	24	0,2946					99,0916
14	2025		3	1	4	0,2812	15	0,1841					99,2757
15	2175		1	1	2	0,1406	11	0,1350					99,4107
16	2325			2	2	0,1406	12	0,1473					99,5580
17	2475			2	2	0,1406	6	0,0737					99,6317
18	2625						3	0,0368					99,6685
19	2775			1	1	0,0703	5	0,0614					99,7299
20	2925			1	1	0,0703	3	0,0368					99,7667
21	3075			2	2	0,1406	4	0,0491					99,8150
22	3225		1		1	0,0703	3	0,0368					99,8586
23	3375						1	0,0123					99,8649
24	3525			1	1	0,0703	3	0,0368					99,9017
25	3675			1	1	0,0703	1	0,0123					99,9140
26	3825		1		1	0,0703	2	0,0246					99,9386
27	3975		2		2	0,1406	2	0,0246					99,9632
28	4125						1	0,0123					99,9755
28<							2	0,0246					100,0001
471 430 521					1422		8146						
					99,9987		100,0001						

Tabelle 5a

K ₂ O-Präparat	Elektronenmikroskopisch					Röntgenographisch		Oberflächenmessung			
	Standard- Streuung	Zahlenverteilung Geomet. Mittel $x_g(\lambda)$	Zahlenverteilung Arith. Mittel $\bar{x}(\lambda)$	Oberflächenverteilung $x_{V0}(\lambda)$	Volumenverteilung $x_w(\lambda)$	Durchschnittl. Volumen $x_{n,v}(\lambda)$	Aus Inter- grabilität. (in λ) Aus Fourier- Koeffiz. (in λ) D (x_R) M (x_{RS})	O_{EM} (m^2/g)	O_{BET} (m^2/g)	x_{BET} (λ)	$\frac{O_{BET}}{O_{EM}}$
ber. S_1	2,20	340	470	1630	3040	880	Streud. zwischen 1300 und 2000 λ	10,2			1,03
sed.	2,10	520	680	2060	3570	1190		8,1	10,5	1590	1,30
S_2	2,09	460	580	1780	3020	1040		9,3	10,6	1570	1,14
S_3	2,13	570	690	2420	4250	1360		6,9			
S_4	2,13	460	620	1930	3400	1090		8,6	11,6	1440	1,35
S_5	2,10	280	370	1130	1950	650		14,7			
S_6	1,88	240	290	640	960	430		26,0	32,3	520	1,24
S_7	1,87	450	550	1200	1780	920		13,8	14,6	1140	1,06
S_8	1,94	390	490	1160	1800	750		14,4	16,3	1025	1,13
SpL	1	2	3	4	5	6		9	10	11	12

Wahrscheinlichkeitsnetz

PRÄP. S₁ ber. ○
S₁ sedim. ●

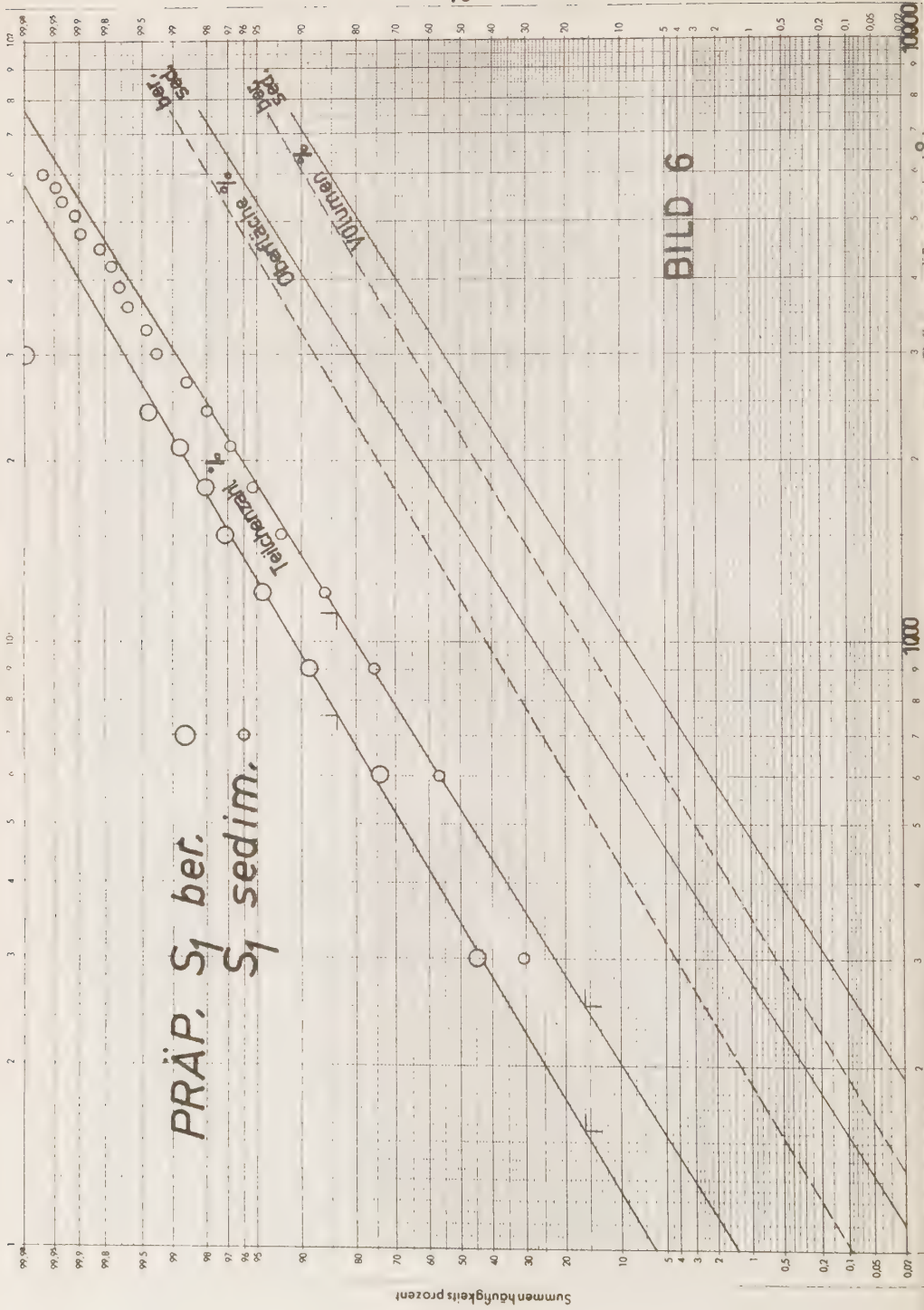
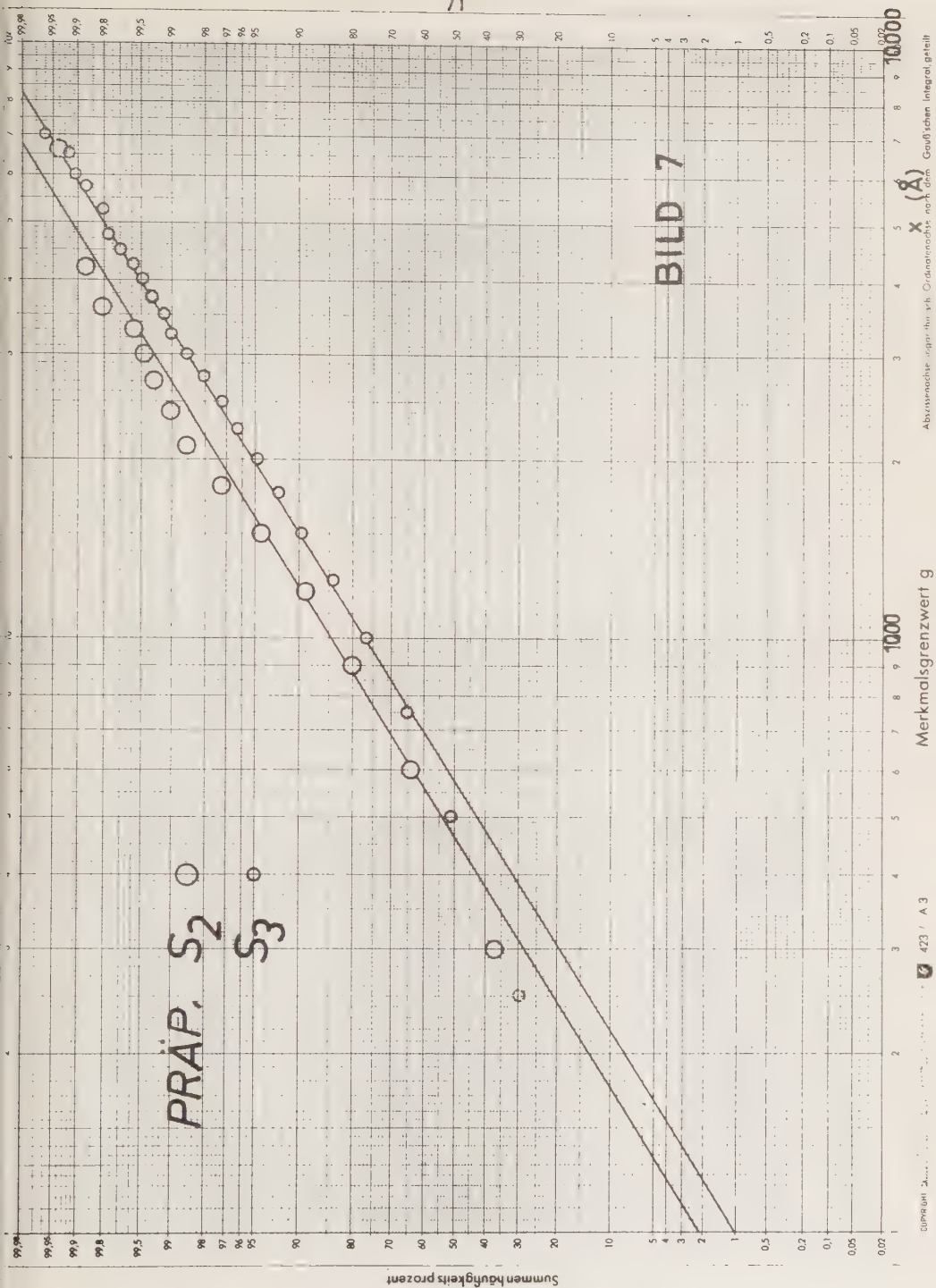


BILD 6

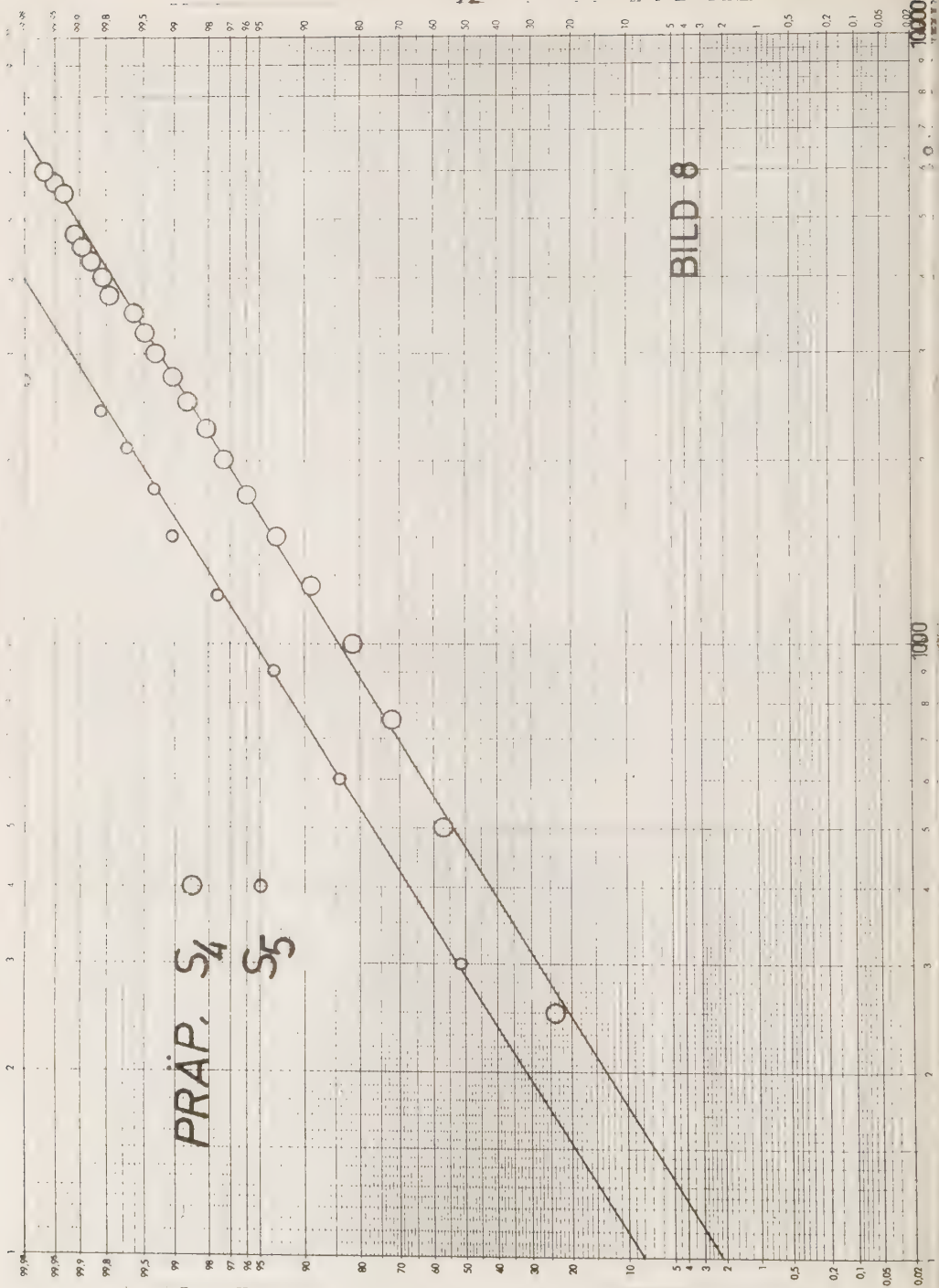


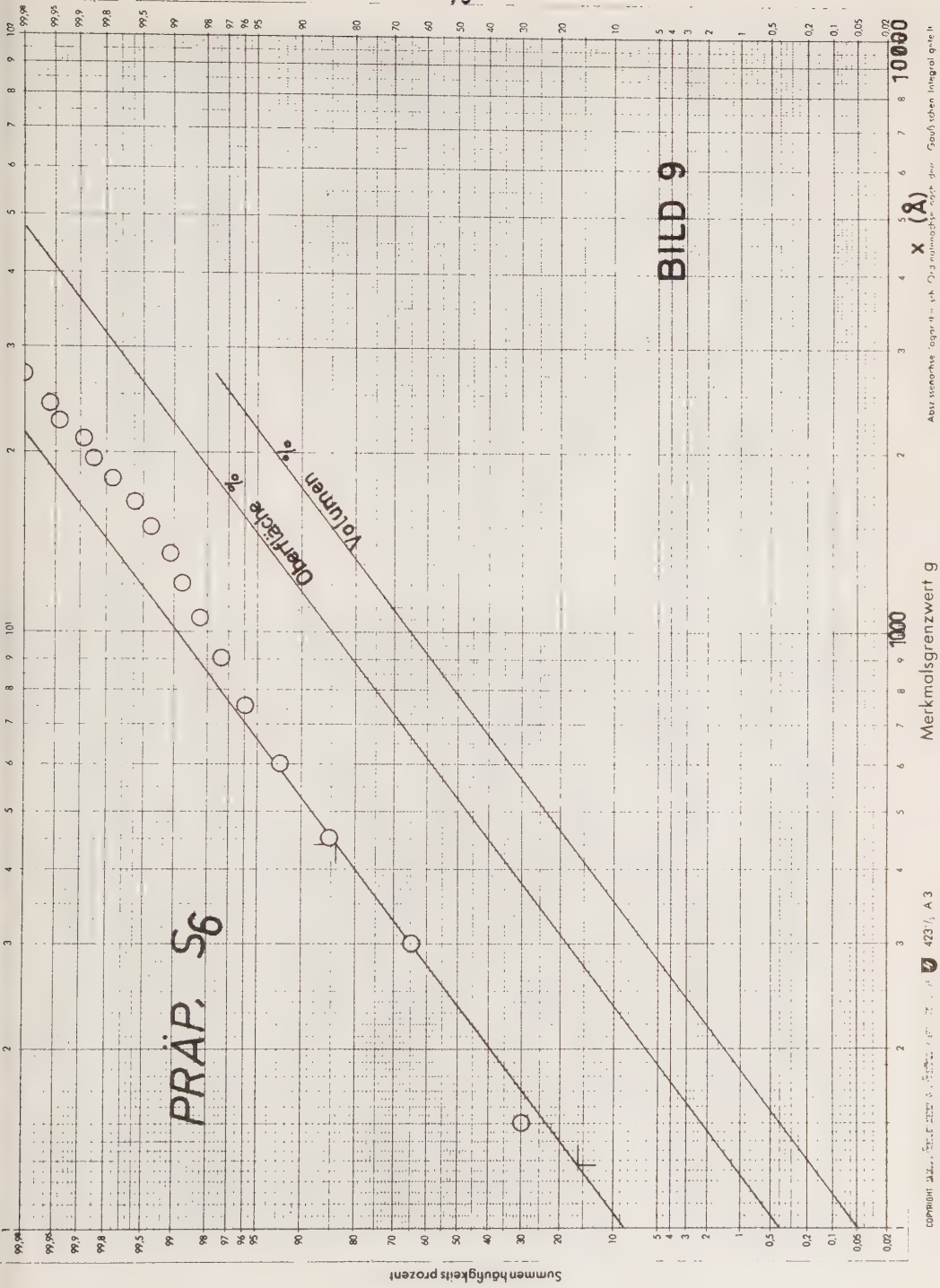
Wahrscheinlichkeitsnetz

Summenhäufigkeitsprozent

PRÄP. S_4
 S_5

BILD 8





PRÄP. S7

Summenhäufigkeitsprozent

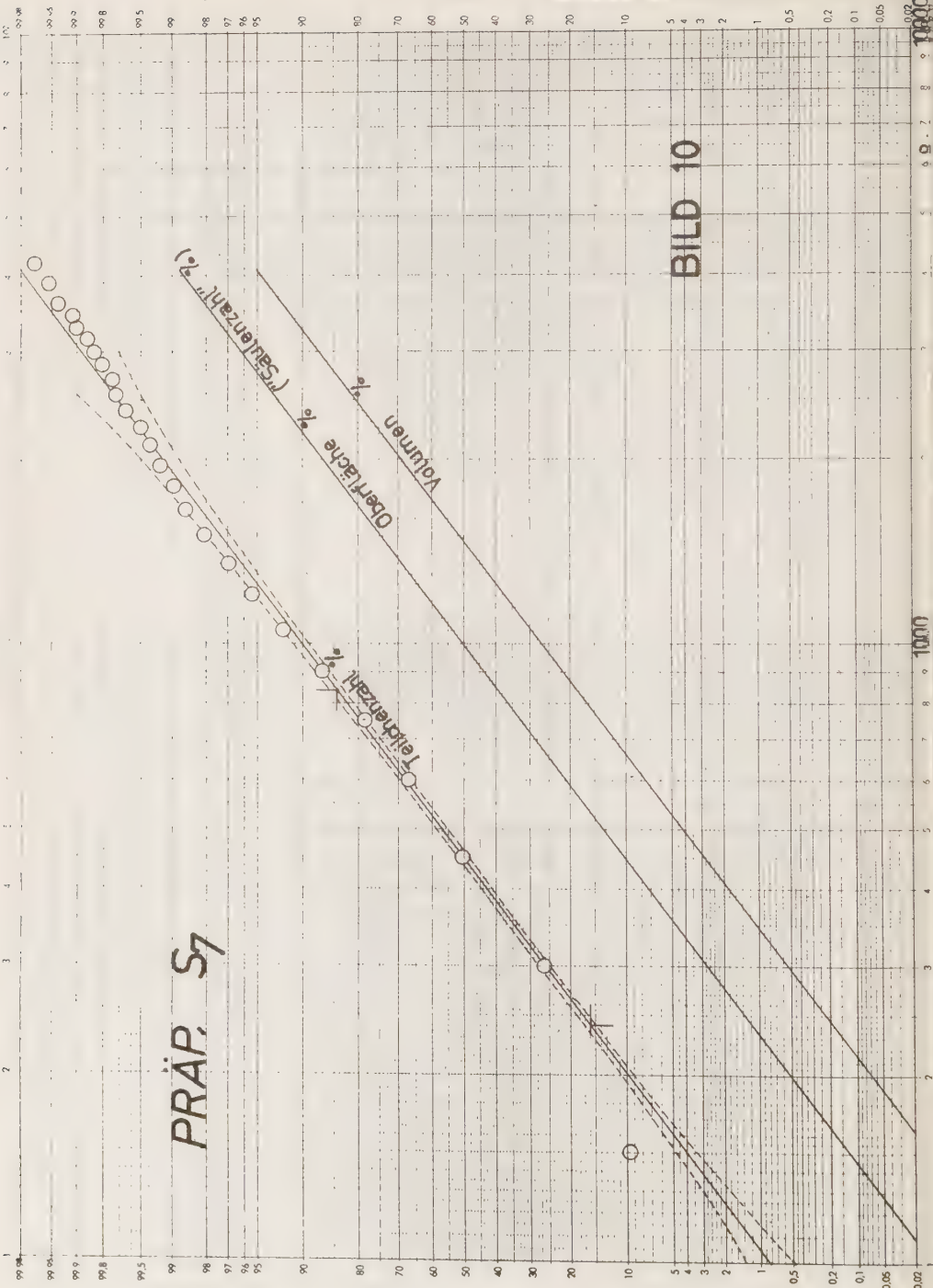
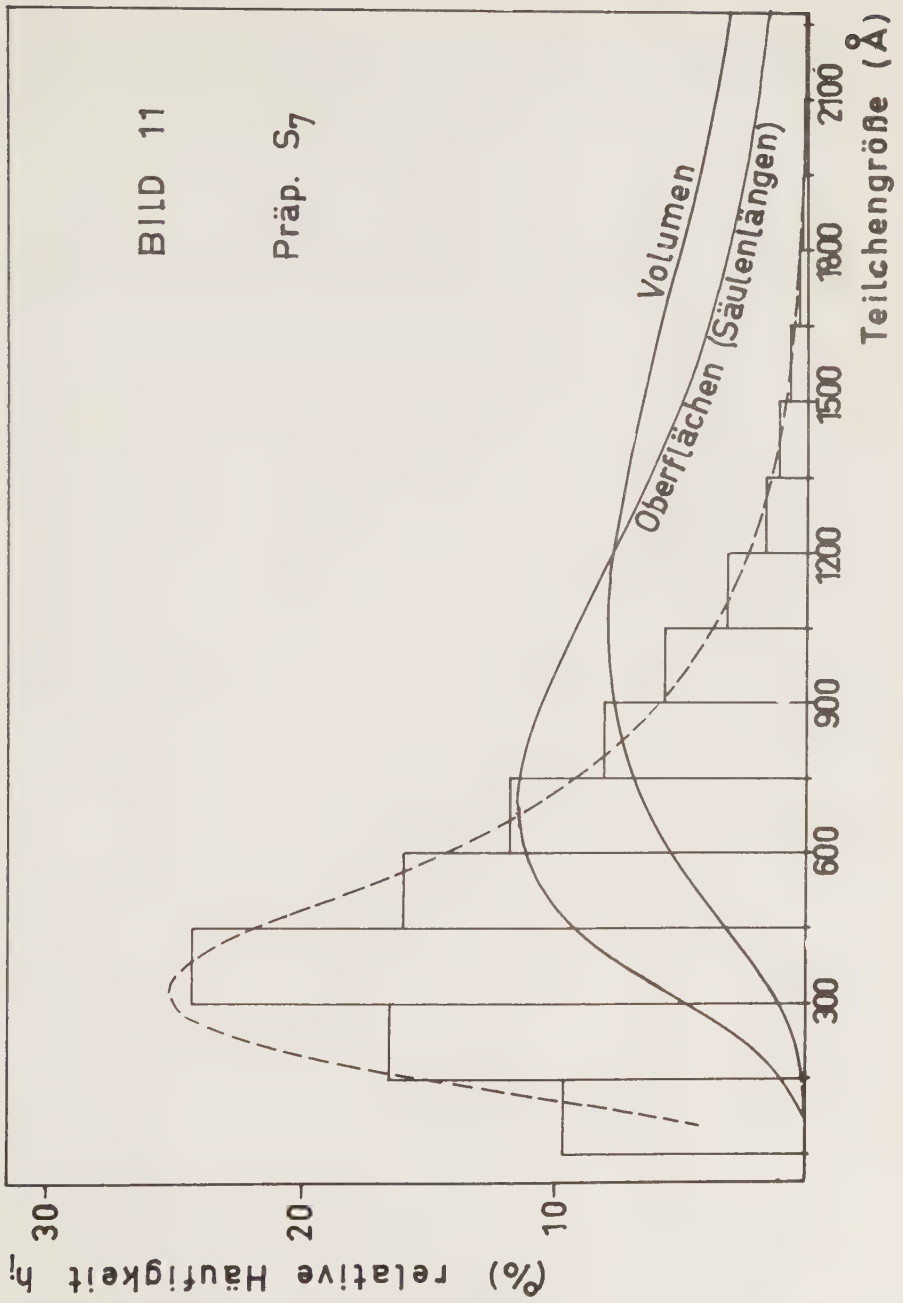
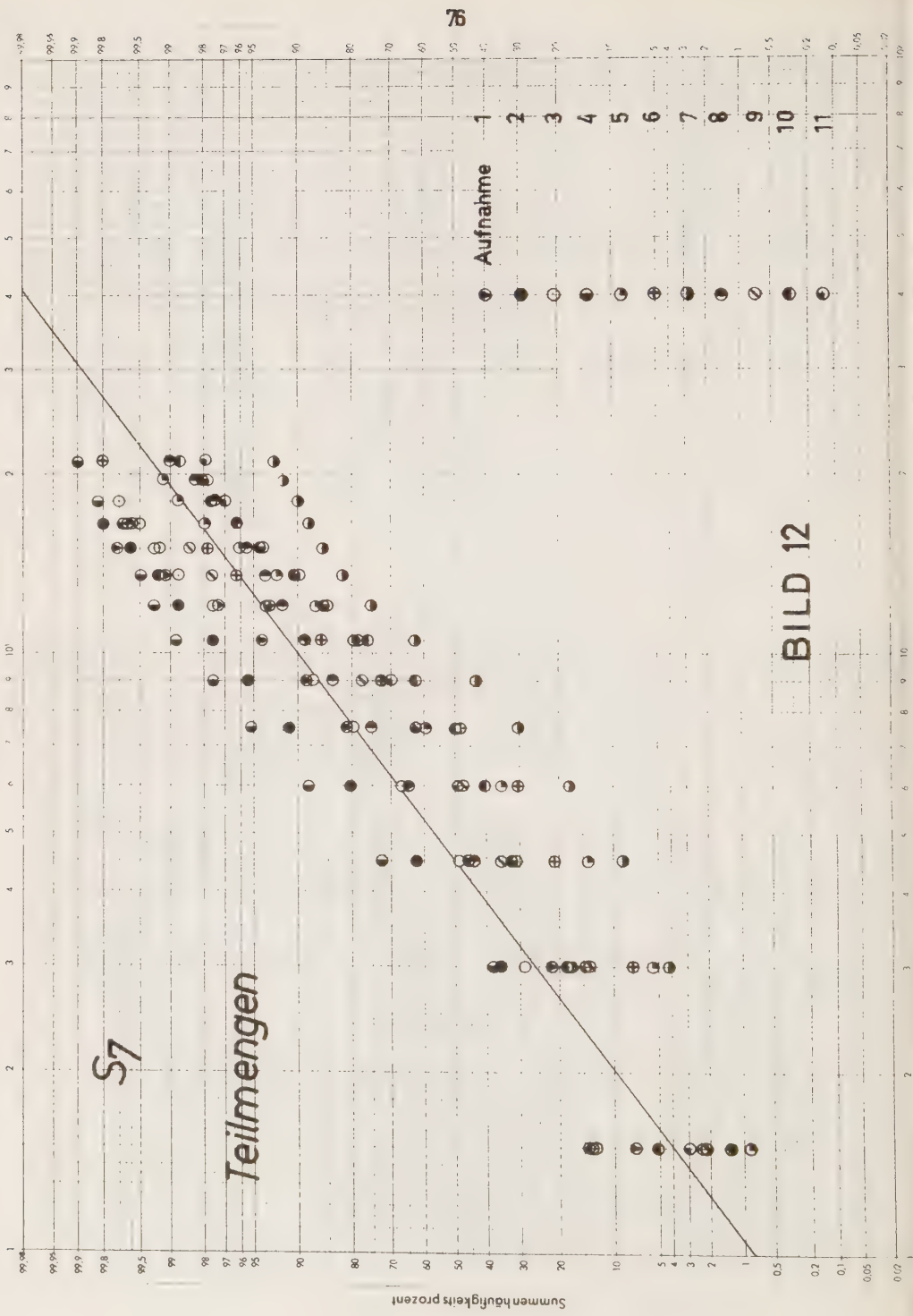


BILD 10



Wahrscheinlichkeitsnetz



S7

Teilmengen

BILD 12

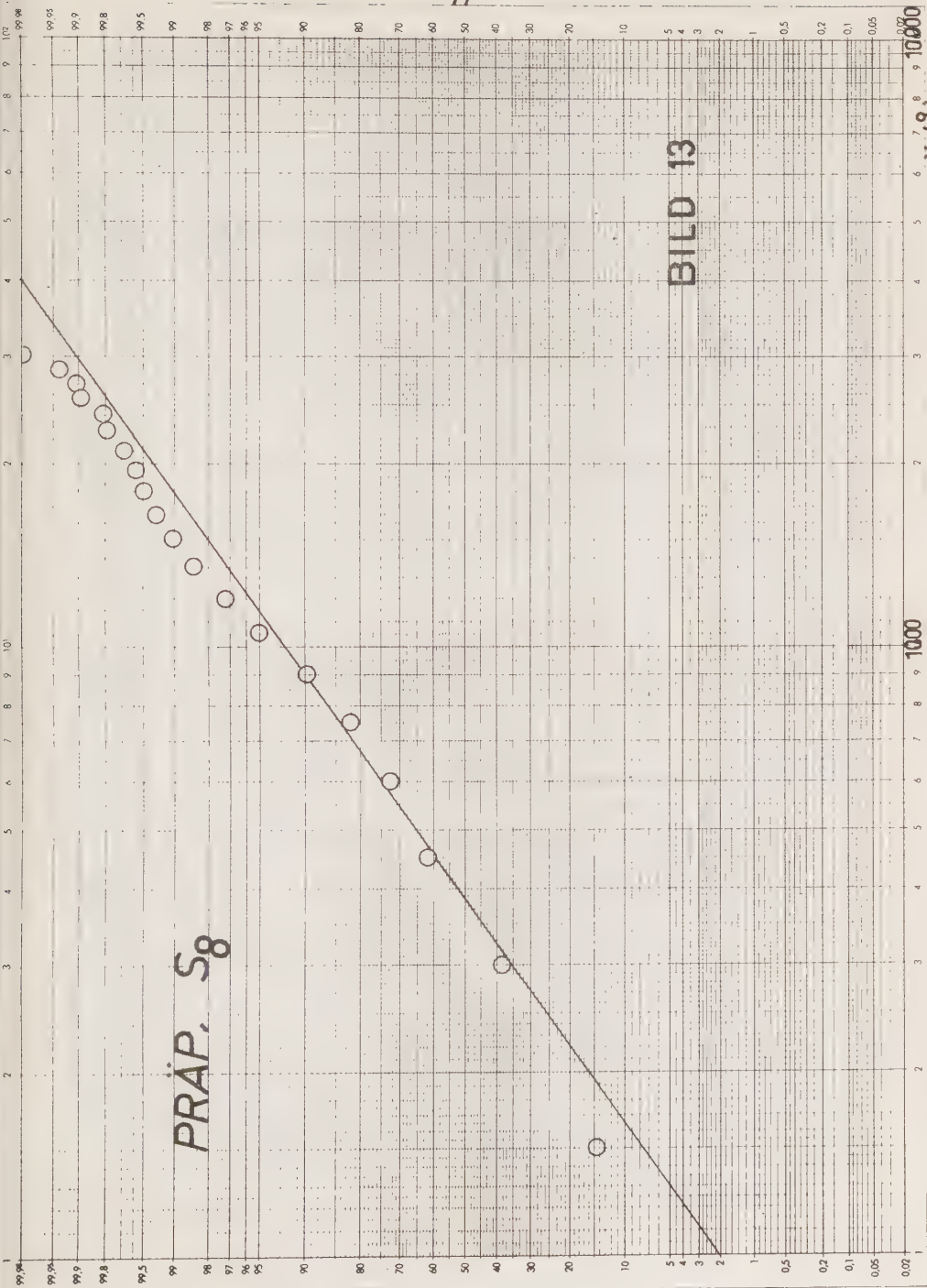
PRÄP. S₈

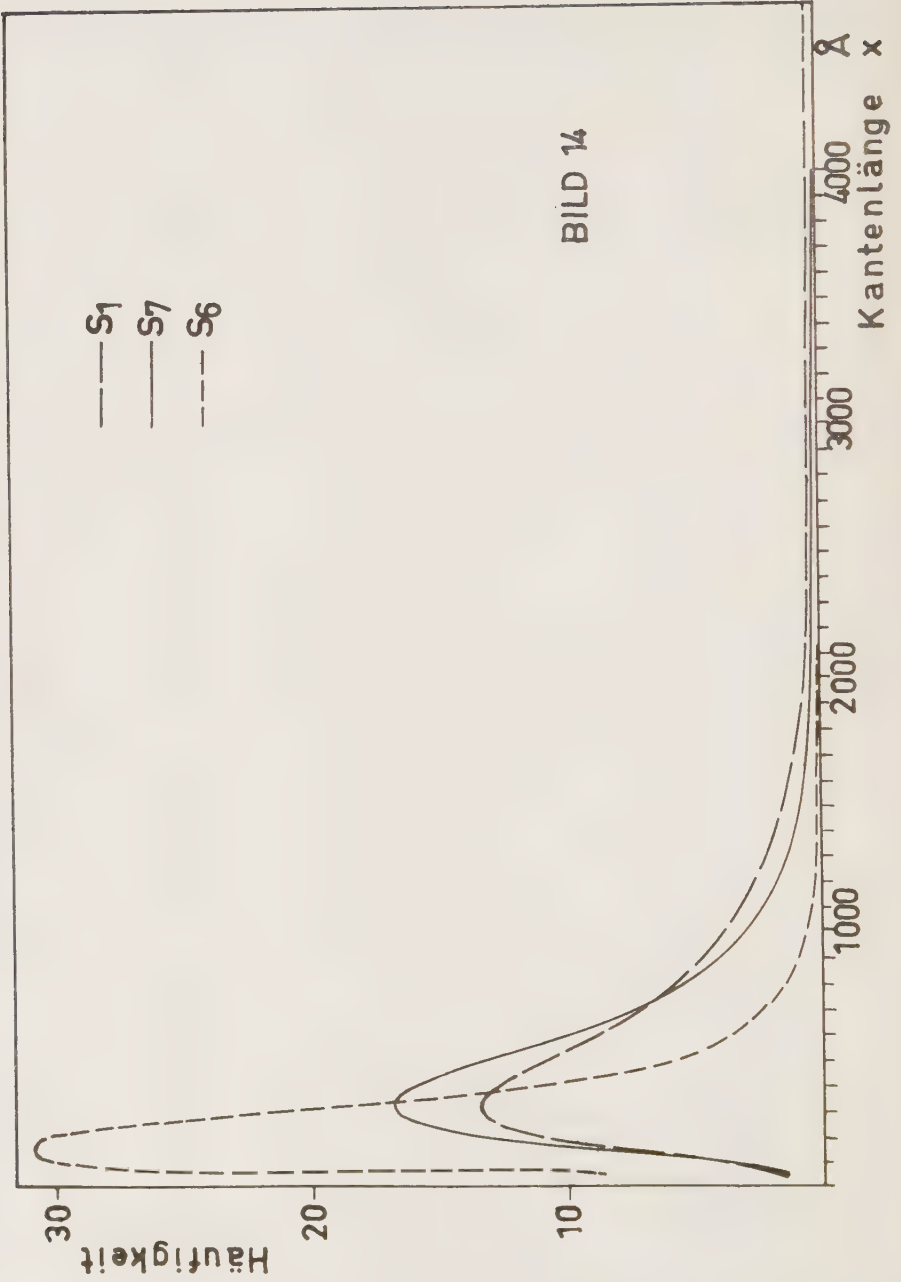
BILD 13

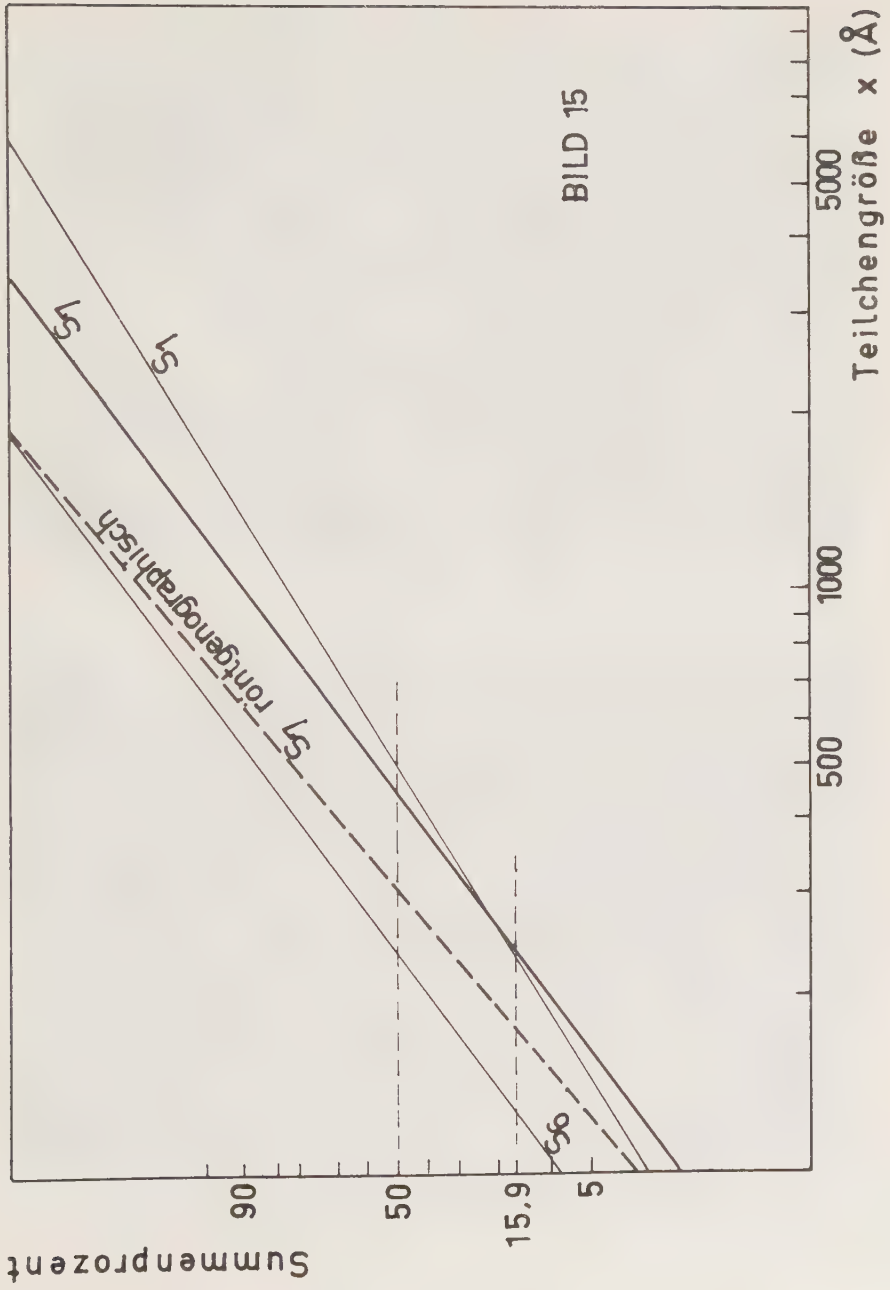
$x(\lambda)$

1000

1000







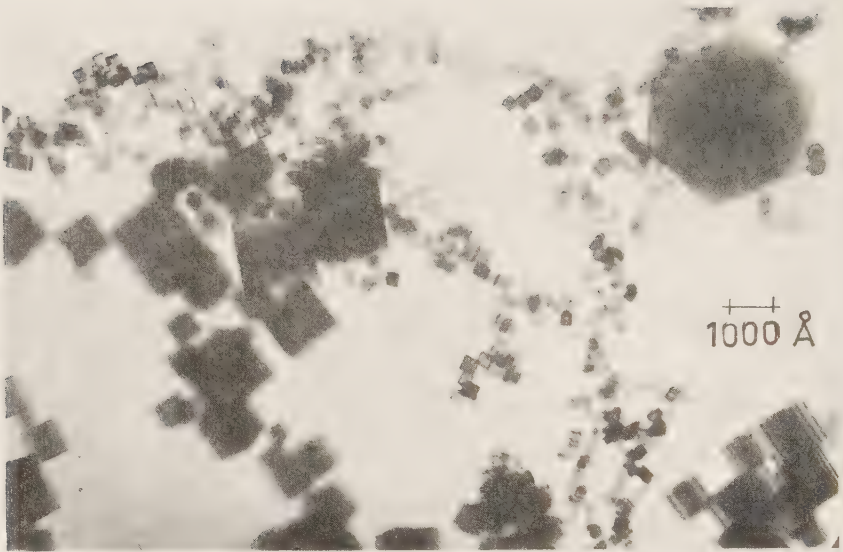


Bild 16 Aus Präparat S₄ ; 40 000-fach elektronenmikr.



Bild 17 Aus Präparat S₇ ; 17 300-fach elektronenmikr.

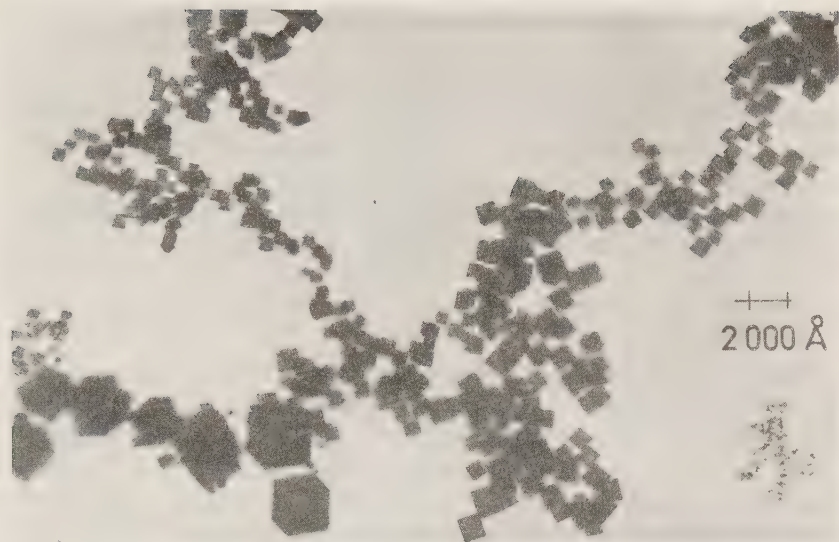


Bild 18 Aus Präparat S_8 ; 17 300-fach elektronenmikr.

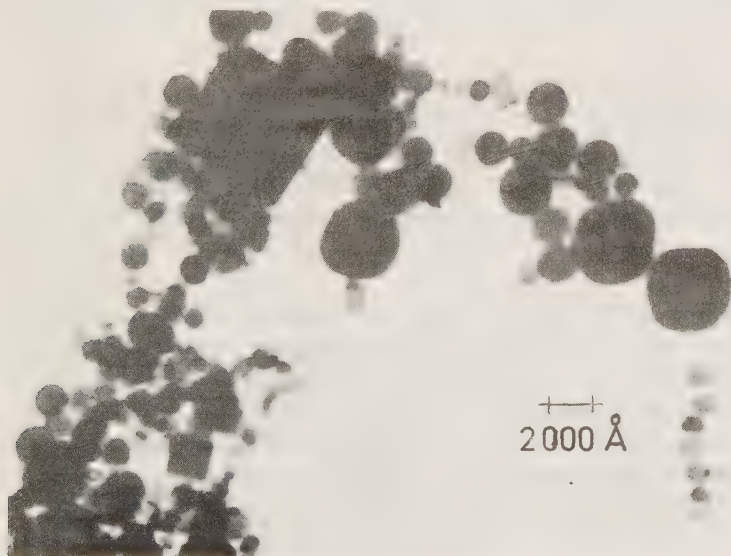


Bild 19 MgO , durch Verbrennung von Mg -Band in reinem Sauerstoff; 17 300-fach elektronenmikr.

6. Diskussion der Ergebnisse, Erläuterungen und Folgerungen

Das BET-Ergebnis

Ausgehend vom Ergebnis der Oberflächenmessung nach der BET-Methode ist festzustellen, daß die zumindest als Relativwerte (innerhalb 1-2%) sicheren spezifischen Oberflächen O_{BET} der einzelnen Präparate teilweise deutlich differieren. Es verhalten sich die spezifischen Oberflächen O_{BET} der Präparate

$$S_1 : S_7 : S_6 \quad \text{wie etwa} \quad 1 : 1,5 : 3.$$

Um jeder eventuellen unterschiedlichen objektiven Beschaffenheit der zu vergleichenden Präparate (im Hinblick auf ein unterschiedliches Verhalten gegenüber dem Adsorbendum) Rechnung zu tragen, ist es erforderlich, die spezifischen Oberflächen O_{BET} als "Absolutmessungen" aufzufassen mit einer Unsicherheit zwischen 10 und maximal 20 %. Die Abweichungen der Ergebnisse S_1 , S_7 und S_6 voneinander liegen außerhalb dieses Fehlerbereiches, so daß eine "echte" Unterschiedlichkeit der Oberflächen sicher angenommen werden kann.

Die Präparate S_2 bzw. S_4 und S_8 bestätigen, daß die Änderung der Verbrennungsbedingungen zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberflächen von MgO-Rauchen führt, das heißt gleichmäßig, daß die spezifischen Oberflächen O_{BET} verschiedener Chargen gleicher Herstellungsart innerhalb eines Bereiches von etwa 10 - 12 % reproduzierbar sind *).

Aus den gegenüber S_1 (S_2 , S_4) bedeutsam vergrößerten Oberflächen der Präparate S_7 (entsprechend S_8) und S_6 kann auf das Vorliegen kleinerer Teilchen geschlossen werden, wenn andere, die Oberflächen gleichermaßen vergrößernde Faktoren, wie Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Einzelteilchen oder Änderung des "Agglomerationsgrades", ausgeschlossen werden können.

Die Elektronenmikroskopie gibt keinen Hinweis dafür, daß die

*) Die Reproduzierbarkeit des Präparates S_6 wurde mit dem gleichen Ergebnis röntgenographisch geprüft.

Oberflächenbeschaffenheit der Kristallite und die Agglomeration (auch die Aggregation) bei den MgO-Systemen S_6 und S_7 im Vergleich zu S_1 wesentlich verschieden sind, so daß angenommen werden kann, daß es sich bei der Vergrößerung der O_{BET} ganz überwiegend um einen Teilchengrößeneffekt handelt.

Im elektronenmikroskopischen Bild ist die Gestalt der Einzelteilchen eindeutig als sehr gut ausgebildete Kuben zu erkennen; ihre Oberfläche ist, wie es die Genese erwarten läßt und soweit es bei gegebenem Auflösungsvermögen des Mikroskopes erkennbar ist, glatt. Die Einzelteilchen sind teilweise miteinander verwachsen oder durch elektrostatische Kräfte vornehmlich zu "Ketten" zusammengelagert (vergl. Bild 17, Seite 80). Im Vergleich zu einem hypothetischen, vollständig dispergierten MgO sollte der dadurch bedingte Verlust an Oberfläche gering sein.

Es darf somit weiterhin angenommen werden, daß mit x_{BET} die Kantenlänge eines mittleren Teilchens gegeben ist, das als solches zwar hypothetisch, doch durchaus eine reale Bedeutung hat, und daß die nach der BET-Methode gemessene "Gesamtoberfläche" im wesentlichen aus geometrischer "äußerer Oberfläche" bestehen sollte.

Das elektronenmikroskopisch-statistische Ergebnis

Die Auswertung des statistischen Materials über die Teilchengrößen ergab den für alle untersuchten Präparate übereinstimmenden Befund einer unsymmetrischen, links-schiefen Häufigkeitsverteilung der als "Teilchengröße" definierten Kantenlängen x_1 . Befunde dieser Art sind für vergleichbare Kollektive nicht selten und in der Literatur mehrfach beschrieben^{22,24}).

Es ist zu erwarten, daß die "wahren" Häufigkeitsverteilungskurven solcher Kollektive glatte Linien mit jeweils einem Maximum darstellen. Die Ergebnisse der Auswertung *e i n z e l n e r* Aufnahmen (Teilmengen) zeigen zum Teil beträchtliche Abweichungen von dieser Vorstellung (abhängig von der Zahl der gemessenen Teilchen) - vergl. dazu Tabelle 5 und 5a (Seiten 58, 59) und Bild 12, Seite 76. Erst die Zusammenfassung einer Reihe Teilmen-

gen (vergl. dazu Tabelle 4) zu einer Probe ergibt ein zufriedenstellenderes Bild, das dann auch mit zunehmender Teilchenzahl wahrscheinlicher sein muß.

In Bild 12 sind die relativen Summenhäufigkeiten der Aufnahmen (Teilmenge) 1 - 11 des Präparates S_7 einzeln in ein Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragen. Die damit zu erhaltenden Summenhäufigkeitslinien zeigen - wenn überhaupt - nur eine geringe Annäherung an Geraden. Diese Ergebnisse und die Tatsache, daß durch die Summierung über eine Reihe von Aufnahmen eine Gerade quasi "geformt" wird, kann als Kriterium dafür gewertet werden, daß das Normalverteilungsgesetz zweiter Art der wahren Verteilung der Teilchengrößen als zugrunde liegend anzusehen ist, das heißt daß die empirische Häufigkeitsverteilung zuverlässig durch eine log-normale Verteilungskurve wiedergegeben werden kann.

Vom Präparat S_1 wurden Proben durch Berauchen und durch Sedimentieren genommen. Es zeigt sich dabei, daß man zu Ergebnissen gelangt, deren Unterschiede weit außerhalb eines Bereiches liegen, der wahrscheinlich ist im Sinne von Schwankungen in der Probenzusammensetzung. Die "berauchten" Proben scheinen im allgemeinen zuverlässiger zu sein; die von ihnen hergeleiteten Ergebnisse zeigen weniger Schwankungen und ihre Reproduzierbarkeit ist besser als bei den "sedimentierten" Proben. In diesem Falle jedoch dürfte aufgrund der dreimal größeren Zahl ausgewerteter Teilchen und im Hinblick auf einen "Gang" in der mittleren Teilchengröße bzw. der Breite des Größenspektrums der Präparate S_6 über S_7 zu S_1 die "sedimentierte" Probe $S_1(\text{sed})$ den wahren Größenverhältnissen des Präparates S_1 näherkommen als die Probe $S_1(\text{beraucht})$ (vergl. Tabelle 6, Spalten 1 und 2). Eine weitere Stützung erfährt diese Annahme in der guten Reproduzierbarkeit dieses Probenergebnisses mit den Präparaten S_2 , S_3 und besonders S_4 , von dem die Proben durch Berauchen genommen wurden.

Die Auswertungsergebnisse der Proben aller hier untersuchten Präparate sind in den Bildern 6 bis 10 und in Bild 13 als relative Summenkurven in Wahrscheinlichkeitsnetzen dargestellt. Die Untersuchungsergebnisse der Präparate S_1 , S_7 und S_6 weisen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Oberflächenmessung auf

deutliche Unterschiede der Häufigkeitsverteilungen hin (vergl. dazu die Bilder 14 und 15) bzw. auf eine Übereinstimmung innerhalb eines Bereiches bis zu etwa 20 % bei Präparaten gleicher Herstellungsart (S_1 - S_4 bzw. S_7 und S_8).

Der Standardfehler des Mittelwertes (Gleichung (6), der zwar lediglich eine Aussage über die Qualität der jeweiligen Probe zuläßt, ist mit N insgesamt gemessenen Teilchen (Tabelle 4) bei fast allen Proben kleiner als 1 %.

Durch wiederholte Auszählung ein und derselben Aufnahme ergab sich eine Unsicherheit des Ergebnisses zwischen 1 und 2 %. Die Unterschiede beziehen sich auf die Zahl der gemessenen Teilchen als auch auf ihre Zuordnung zu einem bestimmten Intervall; sie sind ein Maß für die Brauchbarkeit einer Aufnahme.

Der angenähert lineare Verlauf der in das Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragenen Summenhäufigkeiten H_1 über einen großen Bereich hinweg ist bei allen Darstellungen erkennbar; Abweichungen davon sind lediglich an den Rändern des Größenbereichs festzustellen.

Die Abweichungen im Bereiche großer Teilchen sind statistische Streuungen aufgrund nicht genügend hoher Besetzungszahlen der entsprechenden Intervalle. Die Abweichungen der H_1 -Werte können so gedeutet werden, daß die Teilchen des ersten Intervalles - weil sie an der Grenze des Auflösungsvermögens des verwendeten Gerätes liegen - nur unsicher bestimmbar, Fehleinordnungen also durchaus möglich sind. Dazu kommt - und das scheint das Bestimmende zu sein - daß die kleinsten Teilchen vorwiegend in "Haufen" auftretend erscheinen, sie also bedingt durch diese Konzentrierung sicherlich statistisch überbewertet werden mußten (vergl. Bild 18).

Abgeleitet aus der in einem breiten, mittleren Bereich gut angenäherten Linearität und nach den Darlegungen in Teil 5 (Tabelle 3) ist es sicher gerechtfertigt, die gesamte empirische Summenhäufigkeitslinie durch eine Gerade darzustellen, das heißt, die offensichtlich statistisch bedingten Abweichungen im Sinne einer logarithmischen Normalverteilung zu korrigieren. Die danach erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 (Seite 69) aufgeführt. Die Ermittlung der Mittelwerte der Verteilungen der Momente höherer Ordnung (x_{V0} und x_W) wurde nach den auf Seite 30 ff. angegebenen

für eine log-normale Verteilung gültigen Gleichungen durchgeführt; in sehr guter Übereinstimmung damit wurden die Zahlenwerte der Mittel nach dem von GEBELEIN (Seite 34 ff.) angegebenen graphischen Verfahren gefunden.

Einen Vergleich der mit Ausgleichsgeraden berechneten Werte^{*)} für $\bar{x}$, x_{V0} und x_W mit den aus den empirischen Häufigkeitsverteilungen von x_1 berechneten Mittelwerten (Gleichungen (4), (15) und (18)) zeigt die folgende Tabelle; die Prozentzahlen sind die Abweichungen der jeweiligen Werte voneinander.

	$\bar{x}$		x_{V0}		x_W	(in $\bar{x}$)
S_1	663 (685)	3,2 %	2055 (2060)	0,25 %	3327 (3571)	6,9 %
S_7	534 (548)	2,6 %	1197 (1204)	0,6 %	1852 (1781)	3,9 %
S_6	285 (289)	1,4 %	852 (642)	24,7 %	1476 (952)	35,5 %

Tabelle 7

Zur Bestimmung der Verteilung der Teilchengrößen des Präparates S_7 wurden 8 Aufnahmen (vergl. Tabelle 5, Seite 67, Teilmengen 1 bis 8) ausgewertet. Es zeigte sich, daß die Hinzunahme dreier weiterer Aufnahmen (Tabelle 5a, Seite 68, Teilmengen 9 bis 11), die jedoch nicht zufällig gefunden waren, die empirischen Ergebnisse $\bar{x}$, x_{V0} und x_W bis zu etwa 5 % ändert (vergl. die folgende Tabelle). Die Aufnahmen waren so gewählt, daß die Zahl der in ihnen enthaltenen Teilchen klein und ihre Gesamtheit wenig repräsentativ erschien. Die über die Ausgleichsgeraden erhaltenen Werte (in der folgenden Tabelle in Klammern gesetzt) differie-

^{*)} in Klammern

ren um etwa 7 %. Die Abweichung der beiden Kurven voneinander liegt nach Gleichung (24) mit $t < 2$ im Bereich der Wahrscheinlichkeit.

	$\bar{x}$		x_{V0}		x_W	(in Å)
S_7 (1-8)	534		1197		1852	
	(548)	2,6 %	(1204)	0,6 %	(1781)	3,9 %
S_7 (1-11)	566		1251		1882	
	(579)	2,4 %	(1276)	2,0 %	(1894)	0,6 %

Danach, und wenn man die grundsätzliche Unsicherheit, mit der eine Ausgleichsgerade durch eine angenähert linear verlaufende Reihe von empirischen Summenhäufigkeiten zu zeichnen ist, in die Betrachtung einbezieht, ist mit einer Unsicherheit der genannten Mittelwerte von 5 % bis etwa 10 % zu rechnen.

Vergleich der Ergebnisse

Die Tabelle 6 (Seite 69) zeigt, daß die berechneten Werte x_{BET} bzw. O_{EM} gut übereinstimmen mit den gemessenen Werten x_{V0} bzw. O_{BET} . Die Abweichungen der Zahlenwerte voneinander liegen zum Teil innerhalb des Fehlerbereiches der Absolutmessung, so daß auf eine echte "Rauhigkeit" der Oberflächen der Kristallite nicht sicher geschlossen werden kann, auch in den Fällen nicht, in denen die Abweichungen über den Fehlerbereich hinausgehen. Die spezifischen Oberflächen O_{BET} wurden, wie zu erwarten war, in jedem Falle größer gemessen als sie sich mit O_{EM} berechnet ergaben. Die als "Rauhigkeitsfaktoren" definierten Quotienten O_{BET}/O_{EM} liegen zwischen 1,03 und 1,35 (Tabelle 6, Spalte 12). Danach jedoch sollten oberflächenvergrößernde Faktoren, die entweder dem Objekt selbst oder der Methode in Verbindung mit

dem Objekt zuzuordnen sind, dem Betrag nach größer sein als der Verlust an BET-Oberfläche durch Bildung von Agglomeraten oder durch Verwachsungen, da es unwahrscheinlich erscheint, daß durch einen "Probenfehler" die spezifische Oberfläche O_{EM} durchweg zu klein ermittelt wurde. Zudem müßte der Probenfehler in Richtung "zu große Teilchen" beträchtlich sein, sollte mit dem nach dem elektronenmikroskopischen Bildbefund sicheren Oberflächen-schwund durch Verwachsungen und Agglomeration noch ein Rauheitsfaktor >1 resultieren.

Unter der Annahme gleicher Oberflächenverhältnisse für alle Präparate kann eine mittlere Rauigkeit der MgO-Rauche von 1,17 berechnet werden.

Wesentlich ist die damit gegebene Bestätigung der auf das elektronenmikroskopische Bild gestützten Annahme, daß beide Methoden unter dem Begriff "Teilchen" das gleiche zu verstehen haben, nämlich würfelförmige MgO-Kristallite mit der durchschnittlichen Kantenlänge x_{BET} bzw. mit einer mittleren Kantenlänge x_g . Sekundärstrukturen spielen im Hinblick auf ihre Oberflächenwirksamkeit eine untergeordnete Rolle. Der nach Gleichung (25) mit gemessener O_{BET} und den Gestaltsfaktoren $\alpha_o = 6$ und $\alpha_v = 1$ zwangsläufig gegebene Würfel ist, was die Gestalt anlangt, nicht hypothetisch sondern real.

Unter dieser Voraussetzung kann das elektronenmikroskopisch-statistische Ergebnis zur Stützung des BET-Ergebnisses herangezogen werden und umgekehrt auf die Verlässlichkeit der Häufigkeitsverteilungen geschlossen werden.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt ferner, daß die formale Behandlung der empirischen mikroskopischen Ergebnisse als log-normal berechtigt ist.

Werden die berechneten x_{V0} -Werte (Tabelle 6) aufgefaßt jeweils als ein Mittelwert aus m x_{V0} -Werten der Teilmengen, dann können x_{V0} und x_{BET} mit $t < 2$ (nach Gleichung (24) als identisch betrachtet werden.

Die bei Präparat S_6 zu beobachtende beträchtliche Abweichung der empirischen Werte für x_{V0} und x_w und der mit einer Ausgleichsgeraden bestimmten Zahlenwerte dieser Mittel (vergl. Tabelle 7), kann aufgrund des Vergleichsergebnisses zu Gunsten letzterer entschieden werden; mit empirischen x_{V0} ergibt sich eine O_{EM}

(empir.) von $20 \text{ m}^2/\text{g}$, so daß $O_{\text{BET}}/O_{\text{EM}}(\text{empir.}) = 1,6$ ist. Dieser Wert erscheint zu hoch, während sich der Zahlenwert für $O_{\text{BET}}/O_{\text{EM}}(\text{Ausgleichsgerade}) = 1,24$ gut in die Reihe der übrigen Quotienten einfügt.

Durch das Vergleichsergebnis wird auch die schon vorher getroffene Entscheidung für die sedimentierte Probe bei Präparat S_1 bestätigt. Nach dem mit $S_1(\text{sedim.})$ berechneten Zahlenwert verhalten sich die spezifischen Oberflächen O_{EM} der Präparate

$$S_1 : S_7 : S_6 \quad \text{wie} \quad 1 : 1,7 : 3,2$$

in relativ guter Übereinstimmung mit den spezifischen Oberflächen O_{BET} , wonach sich

$$S_1 : S_7 : S_6 \quad \text{wie} \quad 1 : 1,4 : 3,1$$

verhält. Dagegen wurde mit der Probe $S_1(\text{beraucht})$ das Verhältnis

$$S_1 : S_7 : S_6 \quad \text{wie} \quad 1 : 1,3 : 2,5$$

gefunden.

Vergleich der röntgenographisch bestimmten Teilchengrößen mit den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Untersuchung

Die Verbreiterung der Röntgenlinien des Präparates S_1 gegenüber einem Eichpräparat (MgO - bei 1600° getempert) ist zu gering, als daß aus ihr zuverlässig auf eine mittlere Teilchengröße geschlossen werden könnte. Erst an den Präparaten S_6 und S_7 konnte W. TOLKSDORF ⁶⁾ eine genauere Untersuchung vornehmen. Danach verhalten sich die Präparate S_6 und S_7 in ihrer röntgenographischen Teilchengröße in qualitativer Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen, jedoch ist der Unterschied geringer,

wenn man die D-Werte der SCHERRER-Gleichung miteinander vergleicht (Tabelle 6, Spalte 7), die als ein relatives Maß sicher zuverlässiger sind als die aus den Fourierkoeffizienten direkt berechneten $\bar{M}$ -Werte (Tabelle 6, Spalte 8):

$D(S_6) : D(S_7)$ wie 1 : 1,5 schwankend je nach
Korrekturverfahren
zwischen 1:1,4 bis
1:1,6

$\bar{M}(S_6) : \bar{M}(S_7)$ wie 1 : 2

$\bar{x}(S_6) : \bar{x}(S_7)$ wie 1 : 1,9 elektronenmikrosko-
pisch-statistisch

$x_{\text{BET}}(S_6) : x_{\text{BET}}(S_7)$ wie 1 : 2,2

Die Ergebnisse dieser methodisch unterschiedlichen Teilchengrößenbestimmungen müssen aufgrund des unterschiedlichen "statistischen Gewichtes", das den "Teilchen" bei der jeweiligen Meßmethode gegeben wird, über sog. "Vergleichskantenlängen" miteinander verglichen werden. Eine Übereinstimmung kann jedoch auch nur dann erwartet werden, wenn als "Teilchen" jeweils dieselbe Einheit gemessen wird bzw. die zu messende spezifische Oberfläche σ_{BET} und die Verbreiterung der Röntgenlinien als Funktionen ebenderselben Einheit aufzufassen sind.

Daß das oberflächenwirksame "Primärteilchen" gleich ist dem elektronenmikroskopisch sichtbaren "Primärteilchen", das als würfelförmiger Kristallit durch eine Kantenlänge beschrieben wurde, konnte gezeigt werden.

Die mit dem (200)-Reflex gegebenen "Teilchengrößen" sind senkrecht zu Würfelflächen gemessene Dimensionen von Kohärenzenzbereichen; sie geben die Längen der Kanten der kubischen MgO-Kristallite an, wenn Kristallit und Kohärenzbereich sich decken. Nach den Darlegungen in 2.3 sind, mit $K = 1$, $\alpha_0 = 1$ und $\alpha_p = 1$, die aus den röntgenographisch bestimmten D-Werten erhaltenen Kantenlängen x_R (Tab. 6, Spalte 7)

zu vergleichen mit den Kantenlängen x_W (Spalte 5) und die den röntgenographischen $\bar{M}$ -Werten entsprechenden Kantenlängen x_{RS} (Spalte 8) mit x_{V0} (Spalte 4). Danach verhalten sich die gemessenen "Teilchengrößen"

bei Präparat S_6 $x_R : x_W$ wie 1 : 1,7

$x_{RS} : x_{V0}$ wie 1 : 2

bei Präparat S_7 $x_R : x_W$ wie 1 : 1,9

$x_{RS} : x_{V0}$ wie 1 : 1,7

bei Präparat S_1 $x_R : x_W$ wie 1 : >2 .

Zum Vergleich wurden jeweils die aus nach JONES, sowie SCHOENING, van NIEKERK und HAUL korrigierten Integralbreiten berechneten D-Werte herangezogen. Andere Korrekturverfahren geben durchweg größere Differenzen.

Es zeigt sich in allen Fällen, daß die röntgenographischen Werte um einen Faktor 0,5 bis 0,6 kleiner sind als die zu erwartenden Größen. Auffallend ist, daß die Abweichungen der x_R -Werte von x_W - wenngleich mit einem gewissen Fehler für x_R gerechnet werden muß - zunehmen mit zunehmender Teilchengröße, also von Präparat S_6 über S_7 nach S_1 hin. Die x_{RS}/x_{V0} -Verhältnisse zeigen nicht die gleiche Abhängigkeit von der Teilchengröße, was jedoch durch eine experimentell bedingte, stärkere Streuung der x_{RS} -Werte erklärt werden kann (vergl. Seite 94 u. 6)).

Die röntgenographisch gemessene mittlere Kristallitgröße D bzw. x_R ist also gemessen an x_W bei allen Präparaten zu klein; sie ist jedoch immer größer als das arithmetische Mittel der Zahlenverteilung der Kristallitgrößen $\bar{x}$. Bei Präparat S_7 hätte dann das arithmetische Mittel der Volumenverteilung x_W den Wert 920 Å, also jenen Zahlenwert, der mit x_R gegeben ist, wenn man die elektronenmikroskopisch gemessene Verteilung der Kristallite bei ~ 1350 Å abschneidet. Entsprechendes gilt für die Präparate S_6 und S_1 , wobei bei ~ 950 Å bzw. ~ 2000 Å abzuschneiden wäre.

Das heißt, die Verteilungen der Teilchengrößen verhalten sich röntgenographisch etwa so, als wenn Teilchen über eine bestimmte Größe hinausgehend nicht vorlägen.

Aus diesen Befunden muß geschlossen werden, daß entweder Kohärenzbereich und sichtbarer Kristallit nicht identisch sind oder die röntgenographische Teilchengröße D nicht das arithmetische Mittel einer "Volumenverteilung", also x_w nicht die Vergleichskantenlänge ist. - Eine Verzerrungsverbreiterung war nicht nachzuweisen⁶⁾; sie kann aber aufgrund des nur unsicher zu vermessenden (400)-Reflexes auch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, so daß lediglich anzunehmen bleibt, daß ihr Anteil an der Gesamtverbreiterung gering ist. Ein Hinweis auf Verzerrungen ergibt sich dennoch aus einer gewissen Unsymmetrie des entfalteten (200)-Reflexes. Danach kann angenommen werden, daß der Beitrag, der für eine solche eventuelle, nicht zu erkennende Verzerrungsverbreiterung von der Gesamtbreite abzutrennen wäre, nicht ausreicht, die Größen D (920 Å bzw. 580 Å) in die Gegend der Werte 1780 Å bzw. 960 Å hin zu verschieben. Als zur Differenz beitragend ist dieses Moment aber grundsätzlich in die Betrachtung einzubeziehen.

Mit der Vorstellung, daß der sichtbare Kristallit durch "Versetzungen" in "kohärent streuende Unterbereiche" aufgespalten sein kann, ergibt sich eine Deutungsmöglichkeit der vorliegenden Ergebnisse, und es erscheint so, als ob die Zahl der Versetzungen zwar ausreicht einen "Teilchengrößeneffekt" hervorzurufen, jedoch nicht so groß ist, als daß sie als "Verzerrungsverbreiterung" eindeutig erkannt werden kann. WILLIAMSON und SMALLMAN⁴⁴⁾ neigen zu der Ansicht, daß eine einzelne Versetzung genügt, die röntgenographische Kohärenz zu unterbrechen. Als "röntgenographische Kristallitgröße" ist nach WILLIAMSON, SMALLMAN und HALL⁴⁵⁾ bei statistisch verteilten Versetzungen deren mittlerer Abstand zu finden.

Zur Erklärung der Abweichungen der x_R -Werte von x_w genügte es, wenn einige wenige Versetzungen eine Unterbrechung der röntgenographischen Kohärenz bei großen Kristalliten (etwa über 1000 Å Kantenlänge) bewirken würden (entsprechend etwa gleicher "Versetzungsdichte" bei Kristalliten aller Größen). Dadurch feh-

len die bei einer Volumenverteilung in bezug auf den Mittelwert x_W stark ins Gewicht fallenden großen Kristallite in der Volumenverteilung der Kohärenzbereiche mit dem arithmetischen Mittel x_R . Die Differenz zwischen x_W und x_R muß dann proportional sein der Breite des Größenspektrums der Kristallite. Damit erklärt sich auch das gegenüber dem mikroskopischen Ergebnis geringere Verhältnis der "röntgenographischen Teilchengrößen" der Präparate S_6 und S_7 .

Daß x_R im Realfall nicht im strengen Sinne der Ableitung ein arithmetisches Mittel einer Volumenverteilung ist, wäre als systematischer Fehler zu interpretieren.

Eine Reihe von Unsicherheiten, insbesondere bei den Korrekturverfahren für die apparative Verbreiterung, bei denen vereinfachende und vielleicht dem Objekt nicht mehr genügende Annahmen bezüglich der Teilchengrößenverteilung und ihrer Auswirkung auf den Intensitätsverlauf ^{32,46)} sowie der Beschreibung des Intensitätsverlaufes ^{32,33,34,35,36,47)} gemacht werden, können zudem einen Fehler der röntgenographischen Teilchengröße D bewirken ³¹⁾. Tatsächlich zeigen die Teilchengrößen der untersuchten MgO-Rauche extrem breite Spektren großer Unsymmetrie mit Durchschnittswerten, die nicht mehr im günstigsten Anwendbarkeitsbereich der Linienbreitenmessung liegen.

BERRY ⁴⁶⁾ untersuchte die Auswirkung der Art der Verteilung der Kristallitgrößen auf die von MURDOCK ⁴⁸⁾ angegebene theoretische "diffraction function" und fand, daß eine unsymmetrische Verteilung mit überwiegend kleinen Teilchen wesentlich die Basis einer Linie verbreitert, wohingegen der obere Teil der Linie unverändert bleibt gegenüber einer solchen, die von Teilchen einheitlicher Größe herrührt. Der Autor erhält jedoch in einem Rechenbeispiel eine mittlere Teilchengröße x_R , die größer ist als das Mittel x_W der eingesetzten Kristallitgrößen. Bei einem experimentellen Vergleich der röntgenographischen Kristallitgrößen von MgO (aus $MgCO_3$) fand BERRY elektronenmikroskopisch (allerdings ohne statistische Auswertung) eine 3-bis 4-mal größere Kristallitgröße, die als Aggregate gedeutet werden.

Trotz weiterer Unsicherheiten, wozu noch ein statistischer Feh-

ler der Messungen kommt, wird es als nicht wahrscheinlich angesehen, daß die Abweichungen der D-Werte von den Vergleichskantenlängen x_w allein auf solche Fehler zurückgeführt werden können; die Beträge der Abweichungen erscheinen dafür zu groß, zumal da nach dem Verfahren von STOKES ³³⁾ D-Werte erhalten wurden, die um weniger als 10 % von den übrigen abweichen. Die auf der Annahme der Aufspaltung der Kristallite in "röntgenographische Kohärenzbereiche" beruhende Deutung wird für geeigneter gehalten. Da jetzt allerdings die Gestalt dieser Kohärenzbereiche nicht bekannt ist, ist mit $K = 1$, das auf die äußere Gestalt der Kristallite bezogen worden war, eine zusätzliche Unsicherheit von $\sim \pm 15\%$ gegeben.

Für die "röntgenographische Teilchengröße" x_{RS} (bzw. $\bar{M}$ oder $\bar{S}$, vergl. Seite 65) und ihre Abweichung von der Vergleichskantenlänge x_{V0} gelten die gleichen Überlegungen. Die Beträge der Abweichungen sind prozentual etwa von der gleichen Größe wie bei D. Es ist zu entscheiden, ob die Differenzen einer Fehlerhaftigkeit der Ergebnisse x_{RS} (bei möglicher ungünstiger Überlagerung mit einer Ungenauigkeit von x_{V0}) zuzuschreiben sind, oder ob sie dadurch bedingt sind, daß mit x_{RS} eine kleinere Einheit beschrieben wird als mit x_{V0} . Eine abschätzende Entscheidung an Hand dieses Vergleiches allein scheint im Hinblick auf eine aus Erfahrungen bekannte, beträchtliche Unsicherheit (49,50,51,52,53,54,55) solcher x_{RS} -Werte nicht möglich zu sein. Auf Fehlermöglichkeiten wird in zahlreichen Arbeiten, insbesondere in der von KOCHENDÖRFER und WOLFSTIEG ⁵³⁾ und in einer Arbeit von KUKOL ⁵⁶⁾, hingewiesen, wobei in letzterer das Verfahren teilweise in Frage gestellt wird.

Gemessen an den D-Werten jedoch entsprechen die x_{RS} -Werte der MgO-Rauche der Forderung der Gleichung (1). Die Differenzen sind in einem Bereich, der plausibel ist, so daß die ermittelten Werte für x_{RS} (680 Å und 330 Å) als relativ zuverlässig angesehen werden können.

Bewirkte das Weglassen von $\sim 5\%$ großer Teilchen ab ~ 1350 Å bei Präparat S_7 eine Verschiebung des Zahlenwertes für x_w von 1780 Å auf 920 Å (=D) (vergl. S. 91), so verkleinert sich der Wert $x_{V0} = 1200$ Å auf 780 Å ($\sim x_{RS}$) der abgeschnittenen Vertei-

lung.

Für eine verhältnismäßig gute Empfindlichkeit der Fourierkoeffizienten spricht dennoch das Ergebnis einer "Rückwärtsrechnung", wobei durch zweimalige Integration der Gleichung (27a) die Fourierkoeffizienten eines Reflexes und aus diesen der Reflex selbst berechnet wurde (vergl. ⁶⁾). Es hat dabei von jener aus der elektronenmikroskopisch gemessenen Verteilung zu berechnenden Verteilung ausgegangen zu werden, die der Häufigkeitsverteilung der Dimensionen M_i (Säulenlängen) - also der Gleichung (27a) - entspricht. Der Verteilung der Häufigkeiten $h_i(M_i)$ der "Säulenlängen" M_i entspricht die "Oberflächenprozentkurve" (vergl. Seite 31 ff. und 47 ff.). Im vorliegenden Falle sind die Dimensionen M_i gleich den jeweiligen Kantenlängen x_i der MgO-Kristallite. Die Häufigkeiten der Dimensionen M_i können dann aus den Häufigkeiten h_i der Kantenlängen x_i berechnet werden

$$\text{nach } h_i(M_i) = \frac{h_i x_i^2}{\frac{1}{100} \sum h_i x_i^2}, \text{ womit } \bar{M} = \frac{\sum h_i(M_i) x_i}{\sum h_i(M_i)} \text{ ist,}$$

oder dem Wahrscheinlichkeitsnetz entnommen werden. (Vergl. auch die nicht nummerierte Gleichung auf Seite 32.) Eine auf diese Weise durchgeführte, neuere Berechnung eines hypothetischen (200)-Reflexes für das Präparat S_7 ergab, daß dieser nun - wie erwartet wurde - schmaler ist als der experimentell gemessene. Es ist die aus den Fourierkoeffizienten des berechneten Reflexes be-

rechnete Teilchengröße $D_{\text{berechnet}} = 1480 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung innerhalb von 20 % mit dem theoretischen Wert $D = 1780 \text{ \AA}$. Aus dem gemessenen Reflex wurde demgegenüber berechnet der Wert

$$D_{\text{gemessen}} = 1000 \text{ \AA}^*).$$

Die von TOLKSDORF ⁶⁾ zur Berechnung des Reflexes herangezogene Verteilungskurve ist keine "Säulenlängenhäufigkeit", sondern eine der "Volumenprozentkurve" (vergl. Seite 34 ff) entsprechende; ihr arithmetisches Mittel ist x_w .

Auch aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß der Feh-

^{*)} Für die Überlassung dieser Berechnungsergebnisse danke ich Herrn Dr. Fritz Granzer, Inst. f. anorg. Chemie, Frankfurt a.M. und Herrn cand. phys. Holgar Hinkel.

ler der röntgenographischen Werte kleiner sein wird als zur Erklärung der Abweichungen von x_{V0} und x_w ausreichend. Also kann auch aus dem Vergleich von x_{RS} mit x_{V0} geschlossen werden, daß die "Kohärenzlänge" M_1 kleiner ist als die dem Idealfall entsprechende Kantenlänge x_1 .

Welche Anforderungen der Röntgenstrahl in den hier angewendeten Methoden an einen Kristalliten als "kohärent streuenden Bereich" hinsichtlich seines Idealcharakters stellt, geht aus Vergleichsmessungen: Linienbreiten- und Microbeam-Methode ⁵⁷⁾ hervor, wobei letztere die Größe der Substruktur mißt, aus Linienbreiten aber kleinere Bereiche der Substruktur erhalten werden ⁵²⁾.

Eine Untersuchung eines MgO-nauches, der entsprechend den Angaben für das Präparat S_6 hergestellt worden war, hat TROMEL ⁵⁸⁾ ausgeführt. Die röntgenographische Kristallitgröße wurde gemessen zu $D = 520 \text{ \AA}$, bei einem $\Delta a/a = 0,3 \%$. Der Wert für D ist gut vergleichbar mit dem des eigenen Präparates S_6 . Interessant ist aber die Beobachtung, daß die röntgenographische Kristallitgröße beim Tempern des Präparates ansteigt und nach 14-stündigem Erhitzen auf 1200°C eine Größe $D = 820 \text{ \AA}$ erreicht, wobei $\Delta a/a$ mit $0,03 \%$ angegeben wird. Der Autor deutet dieses Phänomen im Rahmen seiner Arbeit, indem er annimmt, kleine Kristallite würden auf große "aufwachsen", also aus der ursprünglichen Verteilung der Teilchengrößen verschwinden, mit der Folge einer Verschiebung des Mittelwertes D nach größeren Werten hin. Nach den eigenen Ergebnissen, wonach die röntgenographische Teilchengröße D sicher kleiner ist als die "Primarteilchengröße", kann jedoch auch angenommen werden, daß das Anwachsen von D nicht durch eine Veränderung der Verteilung der Primarteilchengrößen bedingt ist, sondern vielmehr dadurch, daß einzelne Versetzungen sich zu Versetzungswänden zusammengelagert haben oder an die Oberfläche des Kristalliten abgewandert sind. Beides hat eine Vergrößerung der Volumina der "kohärent streuenden Bereiche" zur Folge. Gitterverzerrungen sind auch hier wie bei Präparat S_6 nicht nachweisbar so doch wahrscheinlich. Das Ausheilen von Gitterverzerrungen, die keine Unterbrechung der röntgenographischen Kohärenz bewirken, würde zumindest einen Beitrag zum Anwachsen des D liefern. - Mit $D = 820 \text{ \AA}$ nähert sich die "röntgenogra-

phische Kristallitgröße" dem mikroskopisch zu messenden Volumenumittel der Primärteilchengrößen, das - wie der Vergleich mit Präparat S₆ zeigt - bei $\sim 900 \text{ \AA}$ liegen müßte. Eine Änderung der mittleren Teilchengröße D von $520 \text{ \AA}$ auf $820 \text{ \AA}$ im Sinne der TROMELschen Vorstellung ist nur zu erreichen, wenn ein wesentlicher Teil der Kristallite bis etwa $650 \text{ \AA}$, die zur Gesamtzahl einen überwiegenden ($\sim 90\%$), zum Gesamtvolumen aber nur einen sehr geringen ($\sim 5\%$) Beitrag liefern, wegfällt. Eine solche charakteristische Veränderung des Kollektivs müßte eigentlich im elektronenmikroskopischen Bild bei bloßer Betrachtung zu erkennen sein.

Die Frage, ob die Primärteilchengröße sich geändert hat oder nicht, kann definitiv nur durch eine elektronenmikroskopisch-statistische Auswertung entschieden werden. Eine Messung der spezifischen Oberfläche O_{BET} allein, die nach obiger Vorstellung einen merklich kleineren Wert ergeben müßte, kann nicht genügen, da durch wahrscheinliche Bildung von Agglomeraten beim Tempern ein Teil der Oberflächen der N_2 -Adsorption verloren gehen wird.

Es ist beabsichtigt durch entsprechende Messungen diese Fragen zu klären.

Zur Veranschaulichung des röntgenographischen Befundes des Präparates S₇ wurde die den Mittelwerten x_R und x_{RS} zugrundeliegende Summenhäufigkeitslinie linearer Dimensionen der "röntgenographischen Kohärenzbereiche" der Summenhäufigkeitslinie der Primärteilchengrößen gegenübergestellt (Bild 15). Die Berechnung ihrer Lage ist einfach unter der Annahme einer lognormalen Häufigkeitsverteilung nach

$$\log x_R - \log x_{RS} = 2,303 \log^2 \sigma_g$$

$$\text{und} \quad \log x_g = \log x_R - 8,061 \log^2 \sigma_g$$

(vergl. Gleichung (14) und Seite 31 ff.). Danach ergibt sich eine durchschnittliche Größe eines röntgenographischen Kohärenzbereiches $\bar{x}_{\text{röntg.}} = 370 \text{ \AA}$, gegenüber $\bar{x} = 550 \text{ \AA}$ als Durchschnittswert der sichtbaren Primärteilchengröße.

Die durchschnittliche Größe $\bar{x}_{\text{röntg.}}$ entspricht dem, was in der

Literatur häufig als "true mean" bezeichnet wird im Vergleich mit dem röntgenographischen "observed mean" x_R . Die Meinung JONES' ³²⁾, daß die Differenz zwischen beiden kaum größer als 30 % der röntgenographischen Teilchengröße sein dürfte, ist unbegründet. Die Differenz ist vielmehr abhängig von der Standardstreuung σ , die sich berechnen läßt, wenn zwei röntgenographische Werte mit unterschiedlicher "statistischer Bedeutung" (x_R und x_{RS}) gegeben sind. Im vorliegenden Fall (S_7) ist $\sigma_g = 1,73$ und die Differenz etwa 65 %. Wird eine symmetrische Verteilung angenommen, dann erhält man für $\bar{x}_{\text{röntg.}}$ einen um ~ 20 % höheren Wert.

Aus dieser Standardstreuung kann auf die relative Zuverlässigkeit der ihrer Berechnung zugrundeliegenden x_R - und x_{RS} -Werte geschlossen werden, denn sie kann nicht größer sein als die Standardstreuung der elektronenmikroskopisch gemessenen Primärteilchengrößen. Es erscheint zumindest unwahrscheinlich und ist mit der Vorstellung über die Aufspaltung der Kristallite in kohärent streuende Bereiche nicht zu vereinbaren.

Trotz lange erkannter "statistischer Bedeutung" der "röntgenographischen Kristallitgröße" D wurden in einer Reihe von Arbeiten Vergleiche mit Teilchengrößenergebnissen anderer Methoden durchgeführt bzw. versucht, Beziehungen zu solchen Ergebnissen herzustellen, jedoch ohne eine etwaige unterschiedliche "statistische Bedeutung" der Einzelergebnisse zu berücksichtigen. Dennoch kann diesen Arbeiten entnommen werden, daß in Übereinstimmung mit den eigenen Vergleichsergebnissen röntgenographisch stets eine kleinere "Teilchengröße" erhalten wurde als nach einer anderen Methode.

Zwar finden BIRKS und FRIEDMAN ⁵⁹⁾ eine Übereinstimmung der röntgenographisch und elektronenmikroskopisch gemessenen Kristallitgrößen von MgO aus MgCO_3 innerhalb ± 10 % bei Kristallitgrößen zwischen 100 Å und 1000 Å bzw. ± 25 % bei Kristalliten unterhalb 100 Å. Dieses Ergebnis erscheint insofern fraglich, als weder die Ungleichung $\bar{x} < D$ noch eine Verzerrungsverbreiterung - mit der sicher zu rechnen ist - berücksichtigt wurden. Unsicher scheint zudem die statistische Auswertung der Bilder zu sein, deren Vermessung bei der Unregelmäßigkeit der Gestalten

sicher schwierig sein dürfte.

Soweit aus der Arbeit ersichtlich ist, vergleichen auch HAUKE und HUMMEL ⁵²⁾ ein röntgenographisches Ergebnis D mit einem elektronenmikroskopisch-statistischen Ergebnis, ohne zu berücksichtigen, daß mit dem arithmetischen Mittel $\bar{x}$ das Einzelteilchen eine andere "statistische Gewichtung" erfährt als es bei dem röntgenographischen Mittelwert D der Fall ist. - Die Häufigkeitsverteilung der Partikel des kolloidalen Ag ist, wie einer graphischen Darstellung entnommen werden kann, unsymmetrisch. Die mittlere Teilchengröße $\bar{x}$ liegt danach zwischen 65 und 70 Å. Als röntgenographische Teilchengröße wird angegeben: $D = 50$ Å (ohne Berücksichtigung von Gitterstörungen) und $D = 100$ Å (nach HALL); das Verfahren von WARREN und AVERBACH lieferte den abwegigen Wert $x_{RS} = 500$ Å (vergl. dazu ⁵³⁾). Rechnet man mit den in der Arbeit zu findenden Angaben nach, so erhält man als arithmetisches Mittel der Volumenverteilung $x_W \sim 100$ Å; also auch in diesem Falle ist D etwas kleiner als der mit x_W beschriebene augenscheinliche Kristallit. Für x_{RS} könnte danach der Wert ~ 90 Å erwartet werden.

BRASSE und MÖLLER ⁵⁵⁾ finden - allerdings bei Metallen - die gleiche Nichtübereinstimmung der sichtbaren Kristallitgröße mit der röntgenographisch gemessenen. Sie deuten dies durch eine Aufspaltung der Kristallite in Bereiche, die "nur geringfügige Orientierungsunterschiede gegeneinander haben".

Einen weiteren Vergleich röntgenographischer Teilchengrößen D , jetzt allerdings mit Ergebnissen von Oberflächenmessungen nach der BET-Methode, führten ZETTMAYER und WALKER ⁶⁰⁾ durch. Die Autoren berechnen dazu nach einer Gleichung -

$$O_{\text{röntg.}} = \frac{3860}{D}, \text{ wobei } D = \frac{D}{4}, 2 \text{ ist -}$$

mit gemessenen D -Werten eine spezifische Oberfläche $O_{\text{röntg.}}$ (X-ray area). Vermessen wurde MgO aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Die gemessenen O_{BET} liegen zwischen $296 \text{ m}^2/\text{g}$ und $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$, die entsprechenden, berechneten $O_{\text{röntg.}}$ zwischen $304 \text{ m}^2/\text{g}$ und $43 \text{ m}^2/\text{g}$. Auch hier wurde also ein Unterschied in der "statistischen Bedeutung" der mittleren Teilchengröße, die in Beziehung steht zur spezifischen Oberfläche ($x_{\text{BET}} = x_{V0}$), und jener, die sich aus Reflexbreitenmessungen ergibt, nicht beachtet. Dennoch stimmen O_{BET} und $O_{\text{röntg.}}$ beim höchsten Wert sehr gut überein, und es

scheint so als ob bei diesem feinstdispersen Material (Teilchengröße $\sim 50 \text{ \AA}$) röntgenographischer Kohärenzbereich und oberflächenwirksames Teilchen quasi identisch sind. Jedoch ist die Zahl der dabei gemachten Annahmen groß. Die Teilchengröße x_{BET} ändert sich danach in der Reihe der untersuchten Präparate um den Faktor 4,2, um dann sprunghaft auf den etwa 360-fachen Wert seines Anfangsbetrages anzusteigen, während röntgenographisch gemessen ein Anwachsen der Teilchengröße bis zum Faktor 2,2 und dann bis zum 7-fachen des Anfangsbetrages festzustellen ist.

Über die Gründe dieses unterschiedlichen Anwachsens können lediglich Annahmen gemacht werden, wie eine dem Anwachsen der Primärteilchengröße überlagerten Ausbildung von Sekundärstrukturen oder eine mit dem Anwachsen der Primärteilchengröße zunehmenden Aufspaltung letzterer in Kohärenzbereiche oder beides gleichzeitig. - Es muß bemerkt werden, daß die von den Autoren aufgestellte Berechnungsgleichung für $O_{\text{röntg.}}$ ausschließlich für MgO und unter der Annahme würfelförmiger Gestalt der Einzelteilchen gilt; da zudem der Unterschied zwischen $D (\sim x_w)$ und x_{V_0} bzw. x_{BET} ignoriert wird, kann sie nur Gültigkeit haben für ein monodisperses System von MgO. Sie stellt lediglich eine spezielle Form der allgemeinen Gleichungen (17) bzw. (25) dar. ROSAUER und HANDY ⁶¹⁾ vergleichen eine BET-Teilchengröße von $\sim 1100 \text{ \AA}$ eines MgO mit seiner röntgenographischen Teilchengröße $D = 1427 \text{ \AA}$. Die aus $O_{\text{BET}} = 8,8 \text{ m}^2/\text{g}$ berechnete Teilchengröße $x_{\text{BET}} \sim 1100 \text{ \AA}$ ist sicher unrichtig; entsprechend den Angaben muß sein: $x_{\text{BET}} \sim 1900 \text{ \AA}$. Der korrigierte Befund entspricht dann qualitativ den vorher zitierten Ergebnissen. Die Schlußfolgerung der Autoren, daß ein großer Teil der Kristallitoberflächen der N_2 -Adsorption zugänglich ist, obwohl die Kristallite in Aggregaten vorkommen, ist somit ebenfalls zu korrigieren.

Ein weiteres Beispiel für einen Vergleich geben ANDERSON und LIVEY ⁶²⁾. Ein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit einer BET-Oberfläche von $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ hat eine berechnete spezifische Oberfläche $O_{\text{röntg.}} \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$. Nach einem elektronenmikroskopischen Befund haben die Kristallite Durchmesser zwischen $200 \text{ \AA}$ ($\sim 10 \%$) und $3000 \text{ \AA}$, bei einem häufigen Wert von $\sim 1000 \text{ \AA}$. Die der Berechnung der $O_{\text{röntg.}}$ zugrundeliegenden röntgenographischen Werte waren: $D = 1200 \text{ \AA}$ für den Durchmesser und $D = 250 \text{ \AA}$ für die Dicke der hexagona-

len Plättchen. Zur Erklärung der Abweichungen der spezifischen Oberflächen voneinander wird ein BET-Oberflächenverlust durch Agglomeratebildung angenommen. - Gute Übereinstimmung der Teilchengrößen finden die Autoren wie ZETTLEMOYER und WALKER (l.c.) bei einem MgO-Präparat mit einer spezifischen Oberfläche von $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die zitierten Arbeiten lassen die Problematik des Vergleichs "röntgenographischer Teilchengrößen" mit den Ergebnissen anderer Methoden und die Notwendigkeit abermals darauf einzugehen deutlich werden.

Soweit es sich um den Vergleich röntgenographischer Ergebnisse mit Oberflächenergebnissen handelt, ist festzustellen, daß ein Vergleich von D (auch x_R) und x_{BET} (bzw. O_{BET} und aus D berechnete $O_{\text{röntg.}}$) unzulässig ist, weil zwischen D und x_{BET} ein systematischer Unterschied besteht. Dazu kommt, daß mit einer unterschiedlichen Begriffsauffassung hinsichtlich des jeweiligen "Teilchens" zu rechnen ist und die jeweilige geometrische Bedeutung dieser Dimensionen nicht als bekannt vorausgesetzt werden kann. - Der Behauptung von ZETTLEMOYER und WALKER (l.c.), daß "Ein direkter Vergleich zwischen Oberflächen, wie sie durch Röntgenmessung und durch N_2 -Adsorption bestimmt werden, .. so möglich (wird)", kann widersprochen werden. Das Gleichsetzen von D und x_{BET} hat zur Folge, daß für die hypothetische $O_{\text{röntg.}}$ zu niedrige Werte berechnet werden. Der Fall gleich großer Teilchen, für den also die Ungleichung $D > x_{\text{BET}}$ (vergl. Gleichung (1) und Seite 51) zur Gleichung wird, ist als Sonderfall zu betrachten, mit dem a priori nicht gerechnet werden darf.

Eine Berechnung einer spezifischen Oberfläche $O_{\text{röntg.}}$ wäre dagegen grundsätzlich möglich mit der röntgenographischen Teilchengröße $\bar{M}$, die in ihrer statistischen Bedeutung gleich ist der Größe x_{BET} (und x_{V0} ; vergl. Seite 43 ff.), wobei jedoch immer noch der Begriff "Teilchen" und die geometrische Bedeutung der Dimension $\bar{M}$ fraglich bleiben.

Wird einerseits die "Gesamtoberfläche" (O_{BET}) gemessen und daraus ein Rückschluß auf die "Teilchengröße" gezogen, so wird andererseits eine "Teilchengröße" gemessen und daraus eine "Oberfläche" berechnet. Eine Übereinstimmung ist nur dann zu erwar-

ten, wenn der "Auflösungsgrad" beider Methoden gleich ist. Da aber das Auflösungsvermögen des Röntgenstrahls (optimale Auflösung) das der Adsorptionsmethode weit überschreiten kann, wird mit $O_{\text{röntg.}} (> O_{\text{BET}})$ eine "Gesamtoberfläche" gegeben sein, mit einem überwiegenden Anteil an "innerer Oberfläche", die jedoch, da sie die **O b e r f l ä c h e v o n K o h ä r e n z - b e r e i c h e n** darstellt, im Wesentlichen als eine **" g e - b u n d e n e "** und keiner sonstigen Oberflächenmeßmethode zugängliche Oberfläche aufzufassen ist. Die nach einer Adsorptionsmethode bestimmte "innere Oberfläche" ist dann nur ein Teil der "röntgenographisch bestimmten inneren Oberfläche". Das heißt: Im Sinne einer **" O b e r f l ä c h e n b e s t i m m u n g "** treibt die röntgenographische Methode die "Auflösung" zu weit, so wie das "Auflösungsvermögen" der mikroskopischen Methode bei porösen Materialien nicht ausreichen kann, die "Gesamtoberfläche" zu erfassen. $O_{\text{röntg.}}$ als "theoretische Oberfläche" zu bezeichnen, erscheint irreführend.

Der Vergleich röntgenographischer Ergebnisse mit Adsorptionsergebnissen ist stets indirekter Art, nämlich über $O_{\text{röntg.}}$ oder über die indirekt zu erhaltenden Teilchengrößen x_{RS} und x_{BET} . Sicher und Schlussfolgerungen zulassend kann nur das Ergebnis eines Vergleichs mit einer direkt, d.h. elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengröße sein. O_{BET} und "röntgenographische Teilchengröße" werden vergleichbar in diesem Sinne nur in Kombination mit der elektronenmikroskopischen Methode, zumindest aber unter Dazwischenschaltung eines elektronenmikroskopischen Befundes über Gestalt und "Zerteilungsgrad" des Materials. Durch geeignete Wahl der optischen Auflösung kann - wie bei den hier untersuchten MgO-Rauchen - Übereinstimmung mit dem "Auflösungsvermögen" der Adsorptionsmethode hergestellt werden. Im Sinne dieser beiden Methoden ist dann als "Primärteilchen" ein würfelförmiger MgO-"Kristallit" zu betrachten. Im Sinne der röntgenographischen Linienbreitenmessung ist ein "kohärent streuender Gitterbereich" als "Primärteilchen" zu bezeichnen. Für die MgO-Rauche heißt das, da ein Kohärenzbereich lediglich ein Teilbereich eines MgO-Würfels ist, der MgO-"Kristallit" selbst ist ein Aggregat "röntgenographischer Kristallite", also ein "Sekundärteilchen". Bezogen auf das optisch sichtbare "Primärteilchen" kann mit D oder $\bar{M}$ ein "Subteilchen" gemessen sein.

7. Zusammenfassung

Möglichkeiten, eine durch Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode *i n d i r e k t* ermittelte "Teilchengröße" x_{BET} und die durch röntgenographische Messungen *i n - d i r e k t* erhaltenen "Teilchengrößen" D und $\bar{M}$ miteinander bzw. mit einer durch *d i r e k t e* (elektronenmikroskopische) Beobachtung bestimmten "Teilchengröße" $\bar{x}$ zu vergleichen, wurden kritisch betrachtet.

Die "Teilchengrößen" x_{BET} , D , $\bar{M}$ und $\bar{x}$ sind Mittelwerte; ihre Definitionen und damit die der zu berechnenden "Vergleichsgrößen" wurden angegeben.

Die Frage der Gestalt der "Teilchen" und der darauf bezogenen "geometrischen Bedeutung" der jeweiligen, nach unterschiedlichen Methoden gemessenen Lineardimension wurde hinsichtlich des Aussagewertes des Meßergebnisses und ihres Einflusses auf das Vergleichsergebnis diskutiert.

Ein experimenteller Vergleich wurde an MgO-Rauch-Präparaten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 (Seite 69) zusammengestellt.

Die Untersuchungen einer Reihe von MgO-Rauchen durch statistische Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen ergaben den einheitlichen Befund unsymmetrischer Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen (Kantenlängen der würfelförmigen MgO-Kristallite), die gut durch die sog. log-normale Verteilungsfunktion anzunähern waren. Mittelwerte x_g (bzw. $\bar{x}$), Standardstreuungen σ_g , die Verteilungen der Momente höherer Ordnung sowie spezifische Oberflächen σ_{EM} wurden danach berechnet.

Die Größen der Kristallite streuen je nach Herstellungsverfahren der Rauche zwischen etwa 50 Å und 8000 Å, bei Durchschnittswerten von 290 Å bis 690 Å. Es konnte gezeigt werden, daß durch Verbrennen von Mg-Band unter vermindertem Druck des Verbrennungsgases eine Verschiebung der Kristallitgrößen in Richtung niedrigerer Werte hin erfolgt.

Über die Messung der spezifischen Oberfläche σ_{BET} , wobei für die einzelnen Präparate Werte zwischen 10,5 und 32,3 m²/g gefunden wurden, ergaben sich Zahlenwerte für eine mittlere Teil-

cnengröße x_{BET} in guter Übereinstimmung mit der elektronenmikroskopischen Vergleichskantenlänge x_{VO} . Die Abweichungen der Ergebnisse liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden. Da eine ausgesprochene "Sekundärstruktur" im elektronenmikroskopischen Bild nicht zu beobachten ist, konnte daraus geschlossen werden, daß die mit O_{BET} gemessene "Gesamtoberfläche" im wesentlichen durch die "geometrische Oberfläche" des Materials gegeben ist. Das heißt: Oberflächenwirksam im Sinne der Adsorptionsmethode ist vorwiegend das elektronenmikroskopisch sichtbare "Primärteilchen".

Die sog. Rauigkeitsfaktoren $O_{\text{BET}}/O_{\text{EM}}$ liegen durchweg über der Einheit und im Mittel bei $\sim 1,2$.

Die elektronenmikroskopischen Ergebnisse bestätigen damit die Zuverlässigkeit der Messung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode.

Wesentliche Unsicherheiten bezüglich der Gestalt der Kristallite, mit denen bei vielen Materialien und ähnlichen Vergleichen gerechnet werden muß, sind bei der Einfachheit und Einheitlichkeit der MgO-Kristallite ausgeschlossen.

Diese, nach zwei prinzipiell unterschiedenen Methoden in guter Übereinstimmung gefundenen "Teilchengrößen", wobei der Begriff "Teilchen" in beiden Fällen als würfelförmiger MgO-Kristallit definiert werden konnte, wurden schließlich verglichen mit den Ergebnissen der von W. TOLKSDORF⁶⁾ durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen. Es standen jeweils zwei systematisch unterschiedene röntgenographische Werte zur Verfügung: Die aus Linienbreitenmessungen über die Scherrer-Gleichung erhaltenen D-Werte und die aus Fourierkoeffizienten berechneten H-Werte (BERTAUT³⁷⁾).

Entsprechend dem vermessenen (200)-Reflex und dem in der Scherrer-Gleichung verwendeten Wert $K = 1$ haben beide Dimensionen die geometrische Bedeutung von Kantenlängen von Würfeln, die als solche im Rahmen der hier gewählten Bezeichnungsweise mit x_{R} und x_{RS} bezeichnet wurden.

Der Vergleich zeigte, daß die mittleren Kantenlängen x_{R} (D) und x_{RS} (H) und ihre elektronenmikroskopischen Vergleichskantenlängen x_{W} und x_{VO} etwa um den Faktor 2 differieren.

Die Abweichungen der x_{RS} -Werte von den x_{BET} -Werten sind etwa

von der gleichen relativen Größe.

Ein Vergleich von $D(x_R)$ mit x_{BET} bzw. eine Berechnung einer spezifischen Oberfläche $O_{röntg.}$ aus D-Werten ist unzulässig.

Röntgenographisch wurde in jedem Falle eine kleinere "Teilchengröße" gefunden als sie elektronenmikroskopisch unmittelbar zu messen war oder mittelbar über die BET-Oberfläche erhalten werden konnte (Vergl. die Gegenüberstellung in Tabelle 6, Seite 69). Daraus kann geschlossen werden, daß Linienbreite und Linienform Funktionen anderer Einheiten sind als sie die elektronenmikroskopisch sichtbaren MgO-Kristallite darstellen. Die "mittlere Kohärenzlänge" wäre dann kürzer als die zur sichtbaren Kante parallellaufenden Dimensionen. Der Begriff "Teilchen" ist im röntgenographischen Sinne anders zu definieren als nach den vorher genannten Methoden, nämlich als "röntgenographischer Kristallit", der lediglich einen Teilbereich eines sichtbaren Kristalliten darstellt.

Die Entstehung dieser "röntgenographischen Kristallite" wurde gedeutet mit der Annahme von "Versetzungen", die die röntgenographische Kohärenz unterbrechen.

Daneben besteht die Möglichkeit, daß eine nicht erkannte Verzerungsverbreiterung die Teilchengrößen D und M zu klein erscheinen läßt. Experimentelle Fehler dürften dagegen nicht ausreichen, die Differenzen zu erklären.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1 Symposium on New Methods for Particle Size Determination in the Sub-sieve Range (1941), A.S.T.M. Tech. Pub. No.51
- 2 Symposium on Particle Size Analysis, Institution of Chemical Engineers, London (1947)
- 3 Brit. J.Appl.Phys. Suppl. 3 (1954) 101
- 4 R.D. CADLE, Particle Size Determination, New York (1955)
- 5 G. HERDAN, Small Particle Statistics, London (1960)
- 6 W. TOLKSDORF, Dissertation, Frankfurt a.M. (1960)
- 7 A.S.T.M. E 20 - 33 T
- 8 A.S.T.M. E 20 - 51 T
- 9 M.C. SCHUSTER und E.F. FULLAM, Ind.Eng.Chem. 38 (1946) 653
- 10 G. EHRLICH und D. SCHULZE, Kolloid-Z. 155 (1957) 19
- 11 B.v. BORRIES und A. KAUSCHE, Kolloid-Z. 90 (1940) 132
- 12 A. ROHRBERG, Die Anwendung der Wahrscheinlichkeits- und Häufigkeitsnetze, Schleicher und Schüll
- 13 R.P. LOVELAND u. A.P.H. TRIVELLI, J.Frankl.Inst. 204 (1927) 193-214; 377-389
- 14 F. KOTTLER, J.Frankl.Inst. 250 (1950) 339-419
- 15 F. KOTTLER, J.Frankl.Inst. 251 (1951) 499-617
- 16 F. GALTON u. MACALISTER D., Proc.Roy.Soc. 29 (1879) 365,367
- 17 TH. HATCH u. S.P. CHOATE, J.Frankl.Inst. 207 (1929) 369
- 18 TH. HATCH u. S.P. CHOATE, J.Frankl.Inst. 210 (1930) 793
- 19 TH. HATCH, J.Frankl.Inst. 215 (1933) 27
- 20 H. GEBELEIN, M.Math.Stat. 2 (1950) 155
- 21 H. GEBELEIN, Chem.Eng.Tech. 28 (1956) 773-782
- 22 R.R. IRANI, J.Phys.Chem. 63 (1959) 1603-1607 und 531
- 23 J.H. GADDUM, Nature 156 (1945) 463, 747
- 24 W. STÖBER, H.-J. WITT u. M. ARNOLD, Zeiss-Mitt. 2 (1962) 281
- 25 S. BRUNAUER, P.H. EMMET u. E. TELLER, J.Am.Chem.Soc. 60 (1938) 309-319
- 26 S.J. GREGG, Oberflächenchemie fester Stoffe (1958)
- 27 A. ORTH, Dissertation, Frankfurt a.M. (1955)
- 28 P. ROYEN, A. ORTH u. K. RUTHS, Z.Anorg.Allg.Chem. 281 (1955)
- 29 F. SCHERRER, Nachr.Ges.Wiss. Göttingen, Math.Phys.Kl. 1-17 (1918) 98
- 30 M.v. LAUE, Z.Krist. 64 (1926) 115
- 31 H.P. KLUG u. L.E. ALEXANDER, X-Ray Diffraction Procedures, New York (1954)
- 32 F.W. JONES, Proc.Roy.Soc. A 166 (1938) 16-43

- 33 A.R. STOKES, Proc.Phys.Soc. A 61 (1948) 382-391
- 34 B.E. WARREN u. J. BISCOE, J.Am.Cer.Soc. 21 (1938) 49
- 35 F.R.L. SCHOENING, J.N.v. NIEKERK u. R.A.W. HAUL,
Proc.Phys.Soc. B 65 (1952) 528
- 36 A. KOCHENDÖRFER, Z.Krist.Min.Petr. A 105 (1944) 393-480
- 37 F. BERTAUT, Acta Cryst. 3 (1950) 14-18
- 38 F. BERTAUT, Acta Cryst. 5 (1952) 117-121
- 39 W.H. HALL, Proc.Phys.Soc. A 62 (1949) 741-743
- 40 B.E. WARREN u. B.L. AVERBACH, J.Appl.Phys. 21 (1950) 595
ibid. 23 (1952) 479
- 41 R. BRILL, Z.Krist. 68 (1928) 387
- 42 W.A. RACHINGER, J.Sci.Instr. 25 (1948) 259
- 43 A.R. STOKES u. A.J.C. WILSON, Proc.Cambr.Phil.Soc. 38 (1942)
313-322
- 44 G.K. WILLIAMSON u. R.E. SMALLMAN, Phil.Mag. 1(1956) 34
- 45 G.K. WILLIAMSON, R.E. SMALLMAN u. W.H. HALL, Proc.Phys.Soc.
B 64 (1951) 937
- 46 CH.R. BERRY, Phys.Rev. 72 (1947) 942
- 47 H. ROMEIS, Dissertation, Frankfurt a.M. (1960)
- 48 C.C. MURDOCK, Phys.Rev. 63 (1943) 223
- 49 J.N. EASTABROOK u. A.J.C. WILSON, Proc.Phys.Soc. B 65 (1952)
- 50 G.K. WILLIAMSON u. R.E. SMALLMAN, Acta Cryst.7 (1954)574 ⁶⁷
- 51 U. WOLFSTIEG, Dissertation, Köln (1955)
- 52 V. HAUKE u. CH. HUMMEL, Z.Metallkunde 47 (1956) 254-260
- 53 A. KOCHENDÖRFER u. U. WOLFSTIEG, Z.Elektrochem.Angew.Phys.
Chem. 61 (1957) 83
- 54 D. MICHELL u. F.D. HAIG, Phil.Mag. 2 (1957) 15-32
- 55 F. BRASSE u. H. MÖLLER, Arch.Eisenhüttenw. 29 (1958) 757
- 56 V.V. KUKOL, Sov.Phys.Solid State 4 (1962) 528
- 57 P.B. HIRSCH u. J.N. KELLAR, Acta Cryst. 5 (1952) 162,(168)
- 58 M. TRÖMEL, Dissertation, Frankfurt a.M. (1963)
- 59 L.S. BIRKS u. H. FRIEDMAN, J.Appl.Phys. 17 (1946) 687
- 60 A.C. ZETTMELMOYER u. W.C. WALKER, J.Phys.Chem. 51 (1947) 763
- 61 E.A. ROSAUER u. R.L. HANDY, Proc.Iowa Acad.Sc. 68 (1961)357
- 62 P.J. ANDERSON u. D.T. LIVEY, Powder Metallurgy 7 (1961) 189
- 63 B.E. WARREN, Prog.of Met.Phys. 8 (1959) S.150

Herrn Professor Dr. P. Royen,
meinem hochverehrten Lehrer, für die stete Hilfe,
die er mir zuteil werden ließ, für Anregungen und
Ratschläge zu danken, ist mir ein besonderes
Anliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft
und dem Fonds der Chemie (Verband der Chemischen
Industrie e.V.) danke ich für die großzügige
Bereitstellung von Forschungsmitteln.

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 26. Oktober 1926 in Plan (Sudetenland) geboren.

Meine Eltern: Primarius Dr. med. Anton Schuster und Ehefrau
Hildegard, geb. Sattler.

Von 1932 bis 1937 besuchte ich die Volksschule in Graslitz,
von 1937 bis 1944 das Realgymnasium in Graslitz bzw. die Ober-
schule in Plan.

Im April 1944 wurde ich zur Wehrmacht (Luft) eingezogen.

1948 wurde ich aus der Kriegsgefangenschaft entlassen.

1949 bestand ich am Realgymnasium in Dillenburg (Hessen) das
Abitur.

Zum Wintersemester 1950/51 immatrikulierte ich mich an der Uni-
versität Frankfurt am Main für das Studium der Chemie.

Im November 1954 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab,
im Juli 1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Seit 1958 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut
für Anorganische Chemie tätig.

Nach der Diplomarbeit im Institut für Anorganische Chemie begann
ich 1959 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. P. Royen mit
der Ausarbeitung vorliegender Dissertation.

Seit 1960 bin ich verheiratet.



